

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Edmond DECAMPS

1^{re} THÈSE

SPECTROMÈTRE A PETIT RÉSEAU POUR L'ÉTUDE
DE L'EXTRÊME INFRA-ROUGE LOINTAIN

APPLICATION A L'ÉTUDE :

DES MOLECULES POLAIRES, DES VIBRATIONS EXTERNES DES CRISTAUX,
DE L'ARC A VAPEUR DE MERCURE ET DU RÉCEPTEUR PNEUMATIQUE

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

soutenues le Octobre 1963 devant la Commission d'Examen

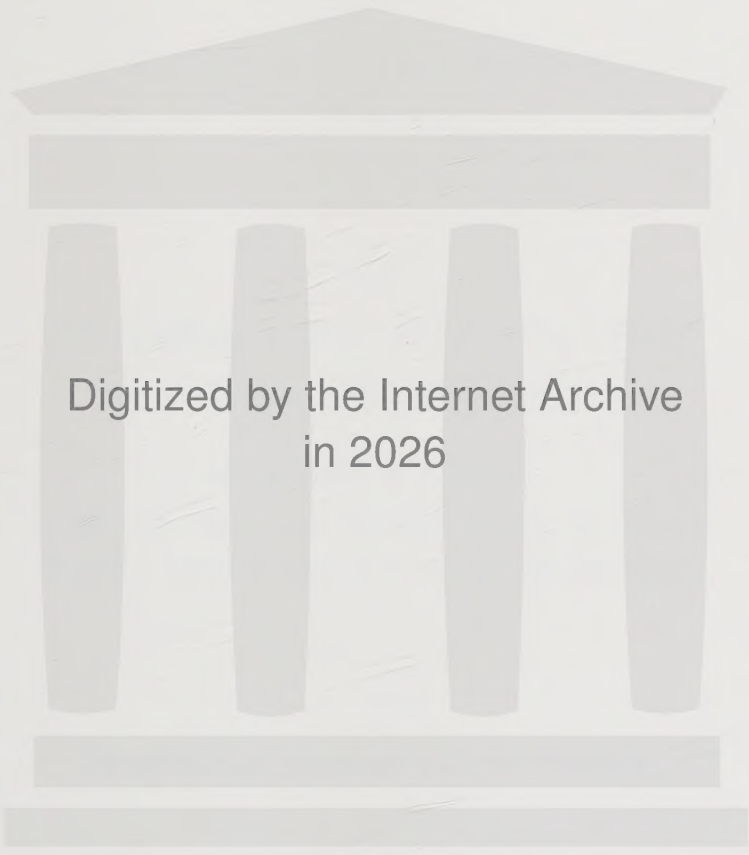
JURY

MM. J. BARRIOL, *Président*

J. LECOMTE *Invité*
Examineurs

A. HADNI

P. HORN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Edmond DECAMPS

1^{re} THÈSE

SPECTROMÈTRE A PETIT RÉSEAU POUR L'ÉTUDE DE L'EXTRÊME INFRA-ROUGE LOINTAIN

APPLICATION A L'ÉTUDE :

DES MOLECULES POLAIRES, DES VIBRATIONS EXTERNES DES CRISTAUX,
DE L'ARC A VAPEUR DE MERCURE ET DU RÉCEPTEUR PNEUMATIQUE

2^e THÈSE

Proposition donnée par la Faculté

soutenues le Octobre 1963 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. J. BARRIOL, *Président*

J. LECOMTE *Invité*

Examineurs

A. HADNI

P. HORN



UNIVERSITE DE NANCY — FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT

1^{er} Assesseur : M. AUBRY

2^e Assesseur : M. VEILLET

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE, URION.

Professeurs honoraires : MM. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFFITTE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, DE MALLEMANN, LONGCHAMON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPPELLE, GUÉRIN, CHEVALLIER, WAHL.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

Professeurs :

MM.		MM.	
URION	Chimie biologique.	HILLY	Géologie.
DERSARTE	Analyse supérieure.	LE GOFF	Génie chimique.
ROUBAULT	Géologie.	CHAPON	Chimie biologique.
VEILLET	Biologie animale.	HEROLD	Chimie industrielle.
ECHEVIN	Botanique.	SCHWARTZ	Exploit. minière.
BARRIOL	Chimie théorique.	GAYET	Physiologie.
BIZETTE	Physique.	MANGENOT	Phytopathologie.
GUILLIEN	Electronique.	MALAPRADE	Chimie.
GIBERT	Chimie physique.	HADNI	Physique.
HERVÉ	Calcul dif. et intég.	BONVALET	Mécanique physique.
LEGRAS	Mécanique rationnelle.	M ^{me} ROIZEN	Physique.
DAVID	Chimie organique.	KERN	Minéralogie.
BOLFA	Minéralogie.	BASTICK	Chimie.
NICLAUSE	Chimie.	NEEL	Pédologie.
FAIVRE	Physique appliquée.	GARNIER	Chimie ind. organique.
AUBRY	Chimie minérale.	WEPPE	Agronomie.
DUVAL	Chimie.	BERNARD	Minéralogie appliquée.
COPPENS	Radiogéologie.	CERF	M. M. P.
FRUHLING	Physique.	CHAMPIER	Physique.
SUHNER	Physique expériment.	N...	Zoologie.

Maîtres de Conférences et Professeurs sans chaire :

MM.

WERNER	Botanique.	M ^{me} BASTICK	Chimie M. P. C. Epinal.
RÉGNIER	Physico-Chimie.	GUDEFIN	Physique.
CONDÉ	Zoologie.	HORN	Physique.
GOSSE	Génie chimique.	F ^o RENTZ	Biologie animale.
GAY	Chimie biologique.	M ^{me} HERVÉ	Math. (propédeutique).
ROCCI	Géologie.	AUROUZE	Géologie.
VUILLAUME	Psychophysiologie.	FELDEN	Physique M.P.C. Epinal
PLAN	Mécanique physique.	MARI	Chimie I.S.I.N.
		LAFON	Physique I.S.I.N.

Secrétaire Principal : M. C. CARON

A. M. JEAN LECOMTE

Membre de l'Institut

Hommage très respectueux

A M. ARMAND HADNI

Professeur à la Faculté des Sciences
de Nancy

A LA MEMOIRE DE MON PERE,

ANTOINE DECAMPS

Et quasi cursores, vitæ lampada tradunt.

*« Je me suis attaché à ne jamais prendre
mes désirs pour des preuves. »*

André MAUROIS.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la direction de M. le Professeur A. HADNI.

Que notre Maître veuille bien accepter l'expression de toute notre respectueuse reconnaissance. Nous avons pu apprécier au cours de ces quelques années passées sous son influence sa constante sollicitude. Ce travail n'a pu être réalisé que grâce aux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer et à ses nécessaires encouragements.

Le haut parrainage de M. Jean LECOMTE, membre de l'Institut, nous a été, par sa qualité, un gage constant de réussite ou du moins de persévérance dans l'effort.

Nous remercions très sincèrement M. le Professeur J. BARRIOL d'avoir bien voulu accepter de participer à notre jury.

Que MM. les Professeurs R. CHEVALLIER, H. BIZETTE et F. SUHNER, dont les enseignements surent nous montrer le sens de la rigueur et de l'approximation, reçoivent ici nos sincères remerciements.

Nous aurons également une pensée au souvenir de M. P. GABIANO qui savait se faire aimer de ses étudiants.

L'aide de tous nos camarades du Laboratoire nous a été précieuse, nous serions ingrats de ne pas les associer à nos résultats.

INTRODUCTION

Les échanges d'énergie entre le rayonnement et la matière forment une partie importante de la physique moderne tant au point de vue théorique qu'expérimental. La spectrométrie est une des voies couramment utilisées pour approcher pratiquement ces phénomènes. Celle-ci s'est peu à peu étendue de chaque côté de spectre visible, mais jusqu'à ces dernières années l'étude de l'action de rayonnements de très faible énergie correspondant à l'infra-rouge lointain n'avait pas été possible, les difficultés expérimentales étant, semblait-il, insurmontables.

En 1957, à la création de son laboratoire nancéien, M. A. HADNI nous proposa la réalisation d'un spectromètre à petit réseau pour l'infra-rouge lointain. L'appareil que nous avons construit sous sa direction est l'application de plusieurs idées originales développées dans sa thèse de doctorat et notamment qu'il est plus facile à certains égards (en particulier de l'optique) de séparer 5 cm^{-1} vers 50 cm^{-1} que vers 5.000 cm^{-1} . Il restait cependant un certain nombre de problèmes à solutionner et notamment celui de l'énergie, nous nous y sommes attachés. Ce sujet présentait à la fois l'inconvénient et l'avantage d'être pratiquement neuf, quelques chercheurs seulement avaient tenté de le résoudre et nous n'avions guère de travaux sur lesquels nous appuyer, mais, par contre, cela éliminait de notre esprit toute idée préconçue.

Nous avons réussi à éliminer du faisceau tombant sur le récepteur toute l'énergie correspondant aux longueurs d'ondes inférieures, pour lesquelles l'émission de la source est maximum et à ne garder que l'infime partie correspondant à l'infra-rouge lointain. Toute la première partie de ce travail est consacrée à cette recherche. Les diverses techniques de filtrage, certaines originales, d'autres adaptées de l'infra-rouge moyen ont été précisées par une étude des différents phénomènes produisant celui-ci. Nous avons finalement obtenu des enregistrements de spectre entre 60 et 2.500 microns, soit 170 et 4 cm^{-1} , la résolution pouvant

atteindre une fraction de cm^{-1} . Ces résultats sont très encourageants et prouvent bien l'intérêt actuel d'un spectromètre de poche. Les avantages sont multiples, à performance égale ne citons au point de vue pratique que le faible encombrement et le prix de revient relativement bas.

La deuxième partie de ce travail réalisée une fois le spectromètre construit et testé concerne l'amélioration de la source et du récepteur. L'intérêt d'une source, dont l'émission soit sélective, est évident. Nous sommes arrivés à obtenir une telle émission en alimentant sous certaines conditions l'arc à vapeur de mercure haute pression classique. Cette étude a déjà permis de tripler la qualité de certains enregistrements. Elle permet également d'étudier directement le plasma correspondant à cet arc.

Le même principe de sélectivité a été appliqué du détecteur. Nous avons construit un récepteur pneumatique sélectif dérivé du détecteur de GOLAY. Les résultats obtenus, notamment pour l'étude de gaz, laissent espérer de nombreuses applications pour ce procédé.

Nous étudions dans la troisième partie de ce travail quelques-uns des problèmes que permet de résoudre la spectrométrie infrarouge lointain. Nos recherches ont porté sur quelques phénomènes importants : vibrations externes dans les cristaux aromatiques, absorption des molécules polaires, liquides et gazeuses et enfin des halogénures alcalins hydratés. Nous nous contenterons d'indiquer brièvement les références de publications se rapportant à d'autres études dans un dernier paragraphe.

PREMIÈRE PARTIE

Spectromètre de petite focale
pour l'Infra-Rouge
très lointain

CHAPITRE PREMIER

LE SPECTROMÈTRE

La principale et pourrait-on dire, l'une des seules difficultés de l'expérimentation spectroscopique dans l'infra-rouge très lointain, réside dans le manque d'énergie. Elle est malheureusement de taille dans l'ordre actuel de la technique. L'émission des sources thermiques correspondant à celle du corps gris et la limite de sensibilité des récepteurs, n'autorisent qu'un rapport signal/bruit assez faible comparativement à celui couramment obtenu dans l'infra-rouge proche. Les seules variables permettant d'augmenter ce rapport sont, nous le verrons : la conception même du spectromètre, la répartition spectrale et l'intensité de l'émission de la source, l'amélioration de la sensibilité du récepteur et le facteur de transmission de l'appareil. Nous examinerons théoriquement ces divers éléments et nous montrerons les conséquences expérimentales et pratiques qu'entraînent cette étude.

Détermination des éléments d'un spectromètre à réseau

HADNI a montré, il y a quelque années [35], qu'il était possible de déterminer théoriquement les principaux éléments d'un spectromètre pour l'infra-rouge lointain.

A partir de la limite de sensibilité du récepteur W_0 et du flux Φ reçu par celui-ci, il fixe successivement la longueur focale optimum du spectromètre, qui n'est pas absolument déterminée par le récepteur, ainsi que la surpuissance du réseau, qui diminue

fortement lorsque la longueur d'onde augmente et rejoint les ondes millimétriques. Nous avons, de la même manière, calculé la vitesse optima d'enregistrement des spectres. En effet, le flux reçu et enregistré par le récepteur est un multiple de l'énergie minima décelable W_0 .

$$W = KW_0 \text{ et } \Phi = TB_\nu E \Delta\nu = \frac{K}{\sqrt{t}} \quad (1)$$

t étant la constante de temps à la sortie de l'amplificateur, $\Delta\nu$ représente la largeur spectrale reçue par le récepteur B_ν , la brillance moyenne de la source pour des radiations de fréquences comprises entre ν et $\nu + d\nu$, E , l'étendue du faisceau et T le coefficient de transmission du spectromètre.

Ce qui entraîne :

$$\Delta\nu = \frac{K}{\sqrt{t} B_\nu T E} = \frac{K'}{\sqrt{t} B_\nu}$$

si on suppose T constant.

Le pouvoir séparateur $R = \frac{\nu}{\Delta\nu}$ est donc égal à $K \sqrt{t} B_\nu \nu$.

Ce pouvoir séparateur est fonction de l'émission de la source qui, elle-même, est fonction de ν .

Pour un corps noir $B_\nu = k \nu^2$, R est donc proportionnel à ν^3 .

On peut considérer le pouvoir séparateur pratique comme étant égal à

$$R = \frac{2 F \operatorname{tg} \theta}{\Delta x} \quad [34]$$

ce qui entraîne :

$$K \sqrt{t} B_\nu \nu = \frac{F}{\Delta x} \operatorname{tg} \theta \quad (2)$$

Plus les fréquences que l'on désire étudier seront petites, plus la distance focale du spectromètre utilisé devra être faible pour un récepteur et des fentes donnés.

Des équations (1) et (2), on tire :

$$\frac{T B_\nu E \Delta x \nu}{2 F \operatorname{tg} \theta} = \frac{K}{\sqrt{t}}$$

D'autre part, t constante de temps, est égale au maximum, au temps mis à passer devant la fente.

$$\alpha = \frac{d\theta}{dt} = \frac{d\theta}{t} \quad \text{et} \quad d\theta = \frac{dx}{2F}$$

ce qui entraîne :

$$\alpha = K \cdot \frac{T^2 B v^2 v^2}{\operatorname{tg}^2 \theta} \cdot \frac{dx^3}{F^3}$$

Cette formule met en évidence la variation de la vitesse d'enregistrement d'un spectre avec l'inverse de la puissance troisième de la distance focale. Le spectromètre étant construit et F définie, α est proportionnel à $K dx^3$.

Remarquons que tous ces résultats donnent les conditions optima de réalisation d'un spectromètre, mais que, cependant, il est possible d'obtenir de bons résultats lorsqu'on s'éloigne un peu de celles-ci.

Ceci permet, avec un même appareil, d'étudier un assez grand domaine de longueurs d'onde.

La construction d'un spectromètre basé sur ces principes a été entreprise [38]. Nous allons donner une description rapide de cet appareil.

Description de l'appareil

LA PARTIE OPTIQUE

Pour la commodité de l'exposition, nous pouvons diviser la partie optique en trois ensembles distincts : le prémonochromateur, le monochromateur et le système concentrant la lumière sur le récepteur. Nous allons les examiner successivement, tout en signalant au passage leurs diverses particularités.

Le Prémonochromateur.

Cet ensemble (fig. 1) comprend la source d'énergie, que nous examinerons plus loin. Devant celle-ci, nous avons placé le modulateur faisant partie de l'ensemble électronique. La lumière polychro-

matique émise par la source est envoyée sur un miroir concave M_2 (focale 30 cm) par l'intermédiaire d'un miroir plan M_1 . Ce miroir concave concentre l'énergie qu'il reçoit sur la fente d'entrée de l'ensemble monochromateur. Pour obtenir une bonne image sur cette fente, nous avons placé la source dans le plan central de ce miroir. Nous obtenons donc sur la fente d'entrée une image de même grandeur que la source.

Un système de caches empêche au maximum les radiations parasites émises par la source, d'atteindre directement le miroir M_2 et par la même occasion la fente d'entrée du spectromètre. Le miroir plan M_1 est monté sur un support permettant son remplacement rapide, sans dérégler l'appareil, par différents filtres par réflexion [34] d'où le nom de prémonochromateur donné à cette partie.

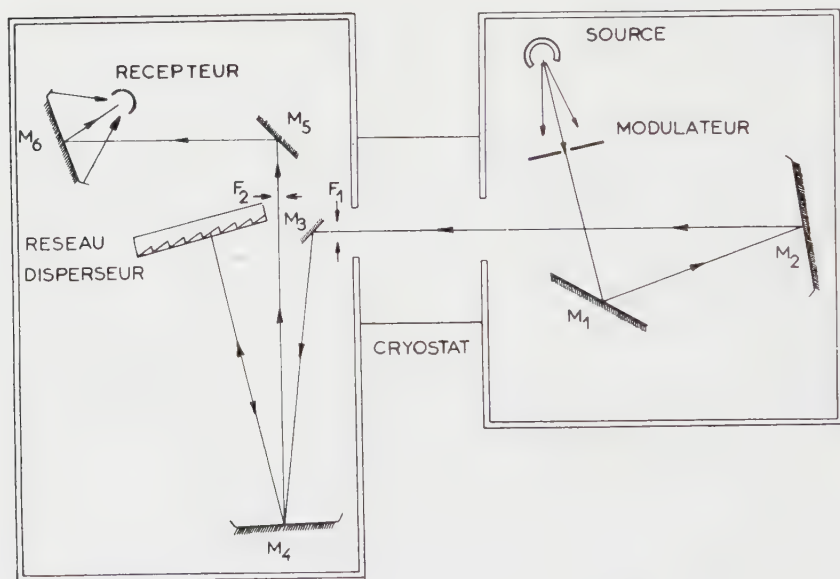


FIG. 1

Le Monochromateur.

Le monochromateur (fig. 1) est une adaptation d'un montage de LITROW classique. La lumière venant de la fente d'entrée tombe par l'intermédiaire d'un miroir plan M_3 , sur un miroir

concave M_4 , celui-ci envoie un faisceau de rayons parallèles sur le réseau disperser R. Après diffraction sur celui-ci, l'énergie monochromatique est reprise par une partie du miroir M_3 et renvoyée sur la fente de sortie située en F_2 . L'image obtenue sur celle-ci est réglée par autocollimation : elle est de bonne qualité dans le visible.

Le Condenseur de Lumière.

Cette troisième partie réduit par l'intermédiaire d'un miroir concave la fente de sortie aux dimensions de la cible du récepteur. L'originalité de ce montage tient à l'utilisation pure et simple d'un miroir concave sphérique en dehors de l'axe. L'image finale obtenue présente certes une coma, visible en lumière blanche. Cette aberration fait cependant perdre moins d'énergie que tout autre montage permettant d'obtenir une image finale de meilleure qualité. En effet, les rayons extrêmes du faisceau tombant sur le récepteur de GOLAY utilisé doivent faire, entre eux, un angle maximum voisin de celui autorisé par le constructeur et les dimensions importantes du récepteur par rapport à celles des miroirs n'autorisent pas le recours à un montage genre Cassegrain.

Remarquons que l'on a avantage à choisir une distance $F_2 . M_6$ maximum, l'angle de réflexion est alors réduit, ce qui limite les aberrations. La cible du récepteur étant de grande dimension, il apparaît finalement qu'une partie des aberrations correspondant à un bord de la fente de sortie atteigne l'élément sensible du détecteur.

LA PARTIE MECANIQUE

Ces différents ensembles optiques sont fixés sur deux plateformes indépendantes montées sur vis calantes. Le système d'entraînement du réseau est solidaire de la paroi inférieure de la seconde plateforme. Un micromoteur à double sens de marche permet, grâce à une minuterie, l'enregistrement sans interruption des zones spectrales désirées. Ces plateformes sont recouvertes de deux capots, mobiles verticalement, en tôle d'aluminium, hermétiquement fixés grâce à un joint en caoutchouc mousse à une plaque épaisse d'aluminium formant fond. L'espace situé entre les deux capots permet l'installation de la cuve d'un cryostat. Le trajet optique est

ainsi entièrement isolé de l'atmosphère extérieure et peut être desséché par des agents chimiques.

Les particularités essentielles de ce spectromètre résident dans la faible distance focale du monochromateur et dans l'utilisation de miroirs sphériques même pour former l'image finale sur la cible du récepteur. Les dimensions hors tout de l'appareil sont faibles (65×80 cm). Elles pourraient être aisément réduites soit en courbant les faisceaux à l'aide de miroirs plans ou en utilisant la troisième dimension. Nous ne l'avons pas fait par souci de commodité de réglage. L'appareil construit, il nous a fallu améliorer successivement chacun des paramètres susceptibles d'augmenter le rapport signal/bruit donné par le détecteur lorsqu'il reçoit une radiation monochromatique correspondant à une certaine largeur de fente. C'est la recherche de l'amélioration constante de ces paramètres, source, récepteur, filtres, etc... qui nous a permis d'obtenir l'enregistrement de spectres depuis l'infra-rouge moyen jusqu'aux ondes millimétriques (fig. 2) [42].

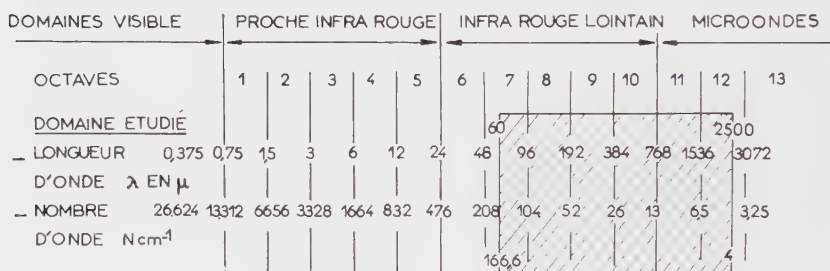


FIG. 2

CHAPITRE II

AUGMENTATION DU FACTEUR DE TRANSMISSION DU SPECTROMÈTRE

Le facteur T de transmission du spectromètre est le produit de deux composantes :

— T_D qui détermine la répartition de l'énergie entre les différents ordres du réseau disperser, ainsi que la distribution de cette énergie dans un certain ordre en fonction de l'incidence sur la surface macroscopique du réseau.

— T_F qui correspond à la transmission des différents filtres.

Remarquons que ces facteurs peuvent se décomposer en deux parties correspondant aux deux orientations du vecteur électrique dans la lumière émise par la source. Nous avons successivement étudié ces deux composantes T_D et T_F du facteur de transmission. Indépendamment de la conception du spectromètre, c'est en premier lieu l'amélioration du facteur de transmission qui nous a permis d'obtenir les nombreux résultats exposés dans les chapitres suivants.

Etude de la répartition de l'Energie dans l'ordre I

RETOURNEMENT DU RESEAU DISPERSEUR

Le réseau échellette disperser d'un spectromètre peut être utilisé dans deux positions différentes qui se déduisent l'une de l'autre par rotation de 180° autour d'un axe perpendiculaire à la surface macroscopique du réseau (retournement du réseau).

Lorsqu'on a tourné de l'angle ξ à partir de l'ordre zéro (ξ est l'angle qui mesure l'inclinaison des facettes principales sur la surface macroscopique du réseau), les deux orientations conduisent à éclairer le sillon de façons radicalement différentes. On définira par position numéro I, celle correspondant à la réflexion spéculaire directe sur les grandes facettes et par position numéro II celle où il y a double réflexion spéculaire [75] sur les deux faces du sillon qui travaille donc en cataphote (figures 3 et 4 dans le cas d'un montage de LITTROW parfait).



FIG. 3

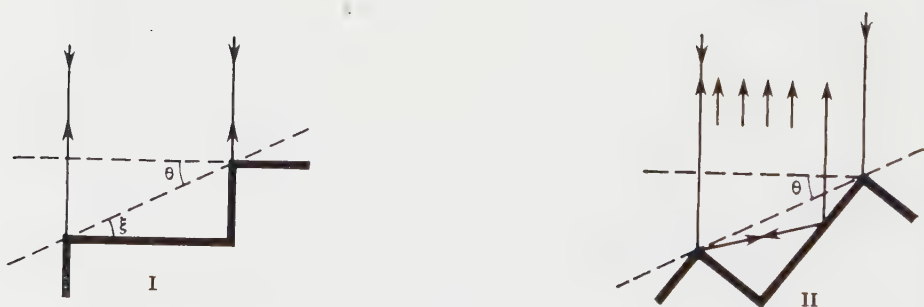


FIG. 4

L'étude du retournement dans les conditions normales d'emploi du spectromètre présente un intérêt pratique certain. On enregistre une réponse proportionnelle au flux $d\Phi$ qui parvient au récepteur et qui peut s'écrire $d\Phi = L_{\lambda} E T_{\lambda} d\lambda$ où L_{λ} est la luminance de la source pour la radiation λ , E l'étendue géométrique du faisceau et T_{λ} le facteur de transmission du spectromètre.

On mesure donc respectivement :

$$d\Phi_{\lambda}^{(1)} = L_{\lambda} E T_{\lambda}^{D(1)} T_{\lambda}^F d\lambda$$

$$d\Phi_{\lambda}^{(2)} = L_{\lambda} E T_{\lambda}^{D(2)} T_{\lambda}^F d\lambda$$

Le rapport des flux mesurés est donc égal à :

$$\frac{d\Phi_{\lambda}^{(1)}}{d\Phi_{\lambda}^{(2)}} = \frac{T_{\lambda}^{D(1)}}{T_{\lambda}^{D(2)}}$$

En fait, la transmission du spectromètre pour les deux composantes du vecteur électrique peut être différente, du moins lorsque le rapport $\frac{\lambda}{b}$ correspondant aux réseaux filtres prend certaines valeurs [43]. On a vérifié que l'émission totale de la lampe à vapeur de mercure sous haute pression n'était pas polarisée pour les longueurs d'ondes étudiées. Le retournement entraîne une

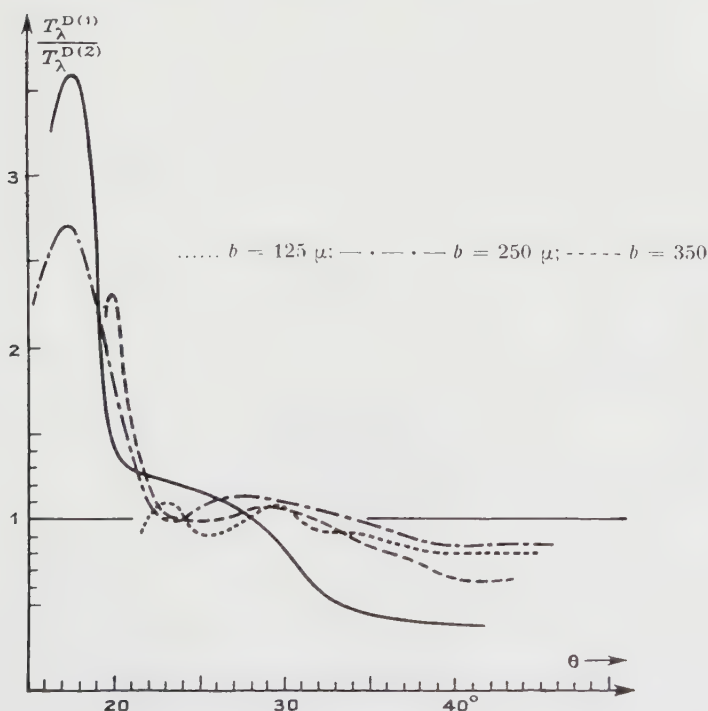


FIG. 5

polarisation variable de la lumière et les courbes obtenues ne représentent donc que le rapport des transmissions du réseau disperseur après le passage sur les éléments filtrants pouvant jouer le rôle d'analyseur.

La figure 5 représente la variation du rapport précédent pour différents réseaux, réalisés au laboratoire, de pas b compris entre 125 et 500 microns. Proche de l'unité sous une incidence de 22° , ce rapport devient, suivant les réseaux, plus ou moins rapidement inférieur à cette valeur lorsque l'angle d'incidence croît. Etant données les conditions normales d'emploi d'un spectromètre pour l'infra-rouge lointain, il semble plus avantageux d'utiliser l'orientation II surtout pour les réseaux à grand pas dont la qualité est certainement meilleure.

Le retournement du réseau de pas $b = 125 \mu$ apporte peu de changement. Nous voyons que, contrairement à ce que l'on pourrait penser en considérant uniquement la théorie scolaire simple [39], le retournement n'a que très peu d'influence dans la zone de blaze.

Effet cataphote.

Considérons un montage de LITTROW parfait ($\epsilon = 0$). Un rayon défini par l'angle d'incidence θ , mesuré à partir de la normale à la surface primitive du réseau (fig. 6), frappant la facette OX,

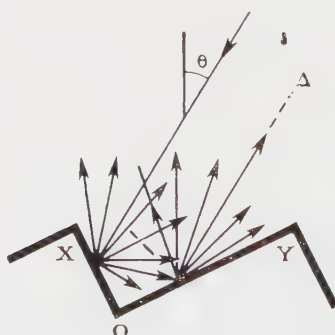


FIG. 6

est diffracté dans toutes les directions avec un maximum central pour la réflexion spéculaire. L'onde correspondant à ce maximum est elle-même à nouveau diffractée par la facette OY avec un

maximum dans la direction d'où venait précisément le rayon [63] : il y a un effet de cataphote. Les ondes diffractées hors du maximum central sont elles aussi en partie reprises par les parois du sillon et subissent le même phénomène un certain nombre de fois. Nous avons dessiné un sillon de réseau échelle et examiné l'importance du phénomène pour différents angles d'incidence (fig. 7 à 9). On désigne (fig. 7) par Q H la section du faisceau incident ; la partie



FIG. 7

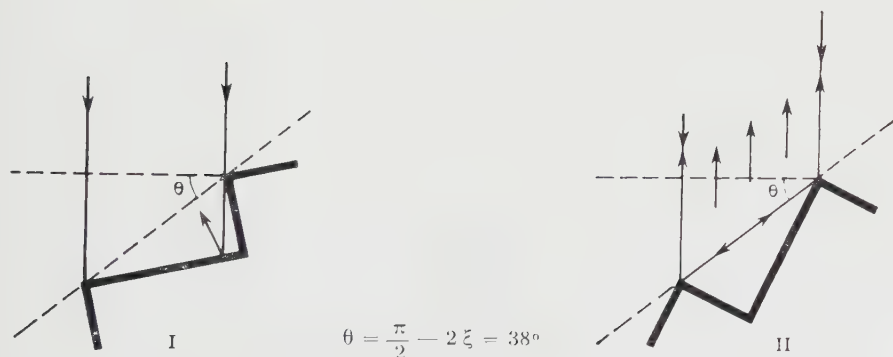


FIG. 8

Q E peut seule, par deux réflexions spéculaires, renvoyer de la lumière vers la fente de sortie. Bien entendu, une partie de l'énergie incidente passant par la section H E peut aussi participer à cet effet cataphote, par diffraction d'une facette à l'autre, mais lorsqu'on s'éloigne beaucoup de la réflexion spéculaire, l'intensité diffractée est faible. Posons $R = Q E / Q H$.

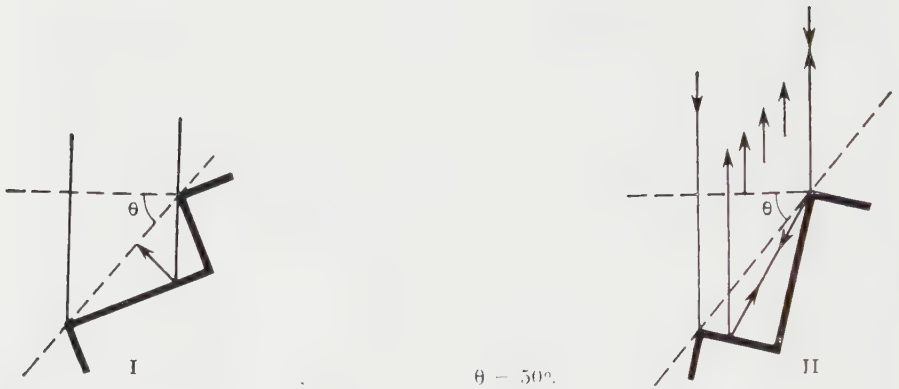


FIG. 9

a) Orientation I :

$$R = \frac{\cos (\pi/2 - 2 \xi + 2 \theta) \sin \xi}{\cos (\xi - \theta) \cos \theta} \quad \text{pour } 0 < \theta < \xi$$

$$R = 0 \quad \text{si } \theta > \xi$$

b) Orientation II :

$$R = \frac{\cos (\pi/2 - 2 \xi - 2 \theta) \sin \xi}{\cos (\xi + \theta) \cos \theta} \quad \text{pour } 0 < \theta < \pi/2 - 2 \xi$$

$$R = \frac{\cos (2 \theta + 2 \xi - \pi/2) \cos \xi}{\cos (\pi/2 - \xi - \theta) \cos \theta} \quad \text{pour } \pi/2 - 2 \xi < \theta < \pi/2 - \xi$$

Nous avons tracé (fig. 10) les courbes représentatives de ces fonctions pour $\xi = 26^\circ$. Nous voyons que :

1°) L'effet cataphote disparaît dans l'orientation I, dès que $\theta > \xi$, c'est-à-dire dès qu'on a dépassé le miroitement ; donc, dans les conditions normales d'utilisation d'un réseau, l'effet cataphote dans les conditions d'emploi I d'un réseau échelonné ne joue pas.

2°) Dans la position II, au contraire, l'effet cataphote joue un rôle prépondérant jusqu'à $\theta = 90^\circ - \xi$, c'est-à-dire pratiquement dans tout le spectre et c'est grâce à lui que pour $\theta = \xi$, le retournement du réseau ne modifie sensiblement pas la quantité d'énergie diffractée vers la fente de sortie.

De par sa conception même, le montage de LITTROW est à même de profiter pleinement de l'effet cataphote. Il est conseillé

pour ce montage d'utiliser l'orientation II. Une étude expérimentale de cet effet a été entreprise au laboratoire sur un spectromètre utilisant un montage EBERT-FASTIE en lumière naturelle et polarisée [63]. Il semble dans ce cas plus avantageux d'orienter le réseau d'une manière classique, l'effet cataphote perdant de son importance dans ce montage.

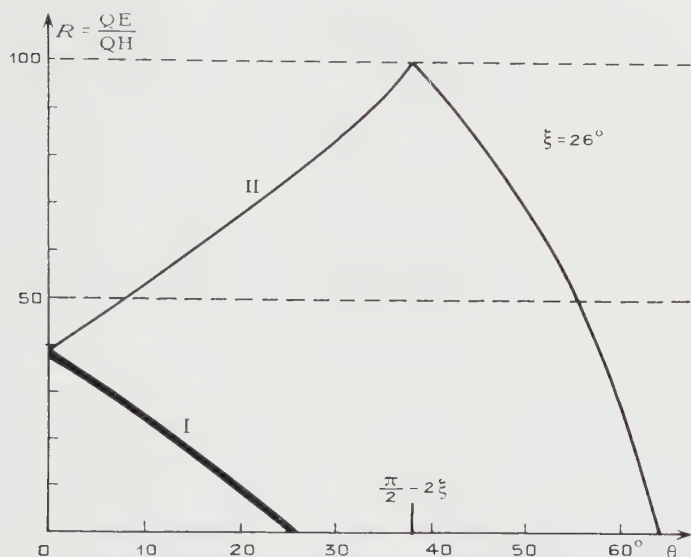


FIG. 10

Un essai de théorie scalaire tenant compte du phénomène de double réflexion a été fait. Les courbes théoriques obtenues ont une allure générale analogue, du moins dans leur partie centrale, à celles provenant de l'expérience [52].

Amélioration du facteur de transmission des filtres

LE PROBLEME DE LA PURETE DES SPECTRES

Le problème de la pureté des spectres est l'un des plus importants et des plus difficiles de l'expérimentation dans l'infrarouge lointain. Il faut pour qu'un spectre soit directement utilisable

que la proportion de lumière parasite soit négligeable, c'est-à-dire inférieure aux autres erreurs d'expérimentation (bruits de fond, etc...). Cette pureté spectrale est obtenue grâce à de nombreux filtres dont la propriété principale doit être d'arrêter les longueurs d'onde indésirables et de laisser passer au maximum les radiations étudiées. Rappelons les conditions expérimentales qui nous obligent à filtrer :

1°) Le récepteur utilisé est non sélectif.

2°) Nous utilisons des réseaux échelettes comme élément disperseur. L'une des principales propriétés de ces réseaux est la superposition des ordres [34].

Il s'agit donc d'éliminer ces longueurs d'onde « parasites ». Mais, étant donné que l'émission du corps noir décroît fortement lorsque λ devient grand, il y aura infiniment plus d'énergie correspondant aux ordres supérieurs sur la cible. D'autre part, la répartition de cette énergie suivant les différents ordres étant très mal connue, l'on conçoit qu'il soit très difficile, à priori, de filtrer correctement ces diverses longueurs d'onde.

Remarquons que l'utilisation comme source d'une lampe à vapeur de mercure haute pression diminue fortement cet inconvénient dans la région de 100 à 200 μ , mais celui-ci réapparaît lorsqu'on veut étudier l'infra-rouge beaucoup plus lointain.

On comprend qu'il ne peut exister de filtres parfait coupant toutes les longueurs d'onde inférieures à un certain seuil désiré.

Il faudra donc utiliser un système de filtres ayant chacun leur zone de coupure, pour arriver à une proportion de lumière parasite inférieure à quelques pour cent de la lumière pure.

De nombreux filtres ont déjà été proposés par différents auteurs pour l'infra-rouge moyen. Nous avons généralement examiné expérimentalement leur possibilité d'emploi dans l'infra-rouge très lointain. Une étude systématique de leurs avantages et défauts a été entreprise. Nous avons, d'autre part, mis en évidence les propriétés très intéressantes d'une mousse de polystyrène particulièrement transparente à l'infra-rouge lointain et présentant une zone de coupure assez nette. Nous avons précisé, lorsque nous l'avons pu, le phénomène physique provoquant le filtrage et avons pu ainsi améliorer ou du moins fixer les conditions les meilleures d'un bon filtrage.

Pour l'exposition des différents procédés que nous avons mis au point, nous diviserons ceux-ci en filtres par réflexion et par

transmission. Après une rapide étude technologique sur l'utilisation des filtres, nous examinerons leur transmission intrinsèque. Leurs différentes combinaisons, variables avec le pas du réseau disperser et donc le domaine de longueur d'onde étudié, seront donnés en fin de chapitre.

Remarquons que ces combinaisons ont nécessité pour leur détermination l'étude de la transmission des filtres ; il était nécessaire pour cela d'avoir de la lumière pure, donc un bon système de filtrage.

On voit donc que ce n'est que par de nombreuses approximations successives qu'il a été possible de mener à bien cette étude.

ETUDE GENERALE DES FILTRES

Nous allons fixer quelques définitions concernant l'emploi des filtres.

Un certain filtre ne transmettra d'une manière tangible δ qu'à partir d'un nombre d'onde seuil ν_z et la transmission maximum ne s'établira que pour une certaine fréquence ν_M . La droite obtenue en joignant les joints représentatifs correspondants, α et M sur le graphique donnant la transmission en fonction de ν , présente une certaine pente « a » et est appelée droite de coupure. Cette définition néglige à priori tout maximum secondaire de transmission situé dans les grandes fréquences.

Le nombre d'onde à partir duquel le filtre doit commencer à transmettre est fonction des conditions d'emploi du réseau disperser.

Si l'on utilise l'ordre 1 d'un réseau échellette, pour toute incidence θ_0 , le récepteur recevra, nous l'avons vu, simultanément les fréquences $\nu_0, 2 \nu_0 \dots$ Si l'on désire explorer un grand domaine de longueur d'onde avec un seul réseau, l'angle d'incidence maximum sera grand et la longueur d'onde correspondante λ_0 située largement hors du domaine de miroitement. Les filtres ne devront donc laisser passer que les fréquences inférieures à $2 \nu_0$ et dans ce cas $\nu_z = 2 \nu_0$. Mais il ne sera en général pas possible, dans la pratique, de trouver un filtre dont le nombre d'onde seuil soit justement égal à $2 \nu_0$.

Deux cas se présentent. Si ν_z est inférieur à $2 \nu_0$, on a avantage à ce que la pente a de la droite de coupure soit impor-

tante. Par contre, si ν_x est supérieur à $2\nu_0$, une pente plus douce entraînera une transmission plus faible des nombres d'onde parasites au voisinage de ν_0 (fig. 11 - trait ponctué). Il sera d'ailleurs parfois possible, en utilisant plusieurs filtres de ce type, de réduire cette énergie parasite à une fraction non gênante. Il ne s'agit en effet pas de considérer seulement le pourcentage α de transmission de lumière parasite ; mais aussi le pourcentage γ d'énergie parasite par rapport à l'énergie utile dans les différents ordres. Ce n'est donc que le produit $\alpha\gamma$ qui intervient et il est souvent possible de

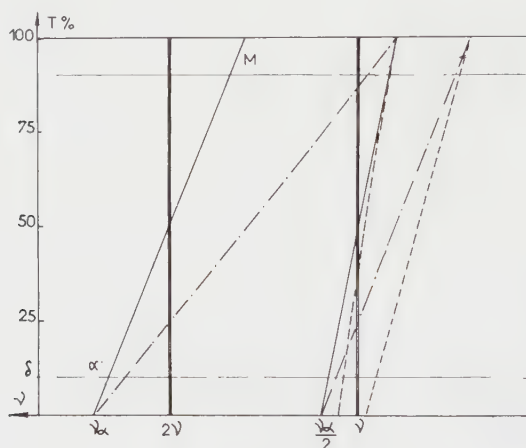


FIG. 11

travailler quand même dans ce domaine. L'association de plusieurs filtres de mêmes caractéristiques présente, en pratique, l'avantage de déplacer le nombre d'onde seuil et d'augmenter la pente « a » de la droite de coupure. Plus a sera important, plus le déplacement sera faible et inversement. Cependant, la transmission maximum diminue dans une proportion d'autant plus importante qu'elle était primitivement plus faible.

En pratique cependant, étant donné l'aspect des diverses courbes de transmission des filtres que nous avons étudiés, nous pensons qu'il est nécessaire pour pouvoir comparer utilement les différents filtres, de fixer la valeur δ à 10 %.

D'autre part, à moins de ne pouvoir vraiment faire autrement, M doit être supérieur à 90 %. Il convient aussi pour simplifier de ne pas considérer à priori certains maxima secondaires de trans-

mission pour des fréquences plus importantes. Il faut cependant s'en méfier bien que la multiplication des différents filtres limite les risques.

Ces deux nombres : ν_g nombre d'onde seuil et « a » pente de la droite de coupure définissent pour l'expérimentateur un certain domaine de travail, compris entre ν_α et $\nu_{\alpha/2}$.

Remarquons que des filtres ayant des droites de coupure de même pente, mais dont les nombres d'onde seuil sont différents, auront des propriétés totalement dissemblables. Ces nombres ne suffisent donc pas à caractériser complètement la qualité d'un filtre. On peut définir un coefficient de qualité égal au rapport de l'énergie transmise entre ν_g et $\nu_{\alpha/2}$ à l'énergie incidente. Cette énergie est proportionnelle à la surface comprise entre l'axe des abscisses et la courbe de transmission du filtre. Si l'on utilise pour ce calcul, non pas les courbes expérimentales, mais celles élaborées obtenues avec les précédentes définitions, ce rapport prend les valeurs simples :

$$F = \frac{\nu_M}{\nu_g} \quad \text{si } \nu_g < \nu_M < \nu_{\alpha/2}$$

$$F = \frac{\nu_g}{4} \cdot \frac{1}{\nu_\alpha - \nu_M} \quad \text{si } \nu_\alpha < \nu_{g/2} < \nu_M$$

Ce rapport est caractéristique, plus il est voisin de l'unité, plus le filtre est bon. On peut d'ailleurs étendre cette définition à l'ensemble du filtrage. Pour les filtres éliminant les fréquences éloignées de la zone d'étude, ce coefficient perd toute valeur et seule la transmission maximum du filtre joue un rôle.

Il faut, d'autre part, ne pas oublier que, pour qu'un filtre soit bon, il faut qu'il soit au mieux adapté à la zone spectrale étudiée. Finalement, il conviendra soit de définir à priori une zone d'étude spectrale, fonction des caractéristiques du réseau disperseur et de calculer à partir de celles-ci les différents filtres à employer ; soit, au contraire dans certains cas, les filtres étant disponibles, calculer le pas du réseau disperseur. Mais les limites exactes du domaine de fréquences étudiées ne seront fixées que lorsque l'expérimentation aura été faite. Un filtre n'est rien par lui-même, seule son utilisation peut être bonne ou mauvaise.

Nous donnerons en fin de paragraphe les différentes valeurs des coefficients ν_α , a et F pour chacun des filtres que nous allons étudier.

FILTRES PAR TRANSMISSION

N'importe quel corps présentant des bandes d'absorption dans l'infra-rouge proche et transparent dans les grandes longueurs d'onde peut-être utilisé, mais il y a avantage à sélectionner des composés ayant une absorption continue dans un certain domaine de longueur d'onde. C'est ainsi que nous avons été amenés à retenir notamment : le polythène noir, le quartz, la silice et une mousse de polystyrène.

Le Polythène noir.

Ce filtre, s'il a une assez bonne transparence dans l'infra-rouge lointain, est aussi assez transparent dans l'infra-rouge proche (fig. 12). Il servira surtout à arrêter la lumière visible et les très petites longueurs d'onde infra-rouge. Il y a avantage à le placer devant la cible du récepteur de GOLAY, afin de protéger celui-ci de tout flux accidentel d'énergie pouvant être cause d'une détérioration. Cette matière plastique peut également préserver l'échantillon de

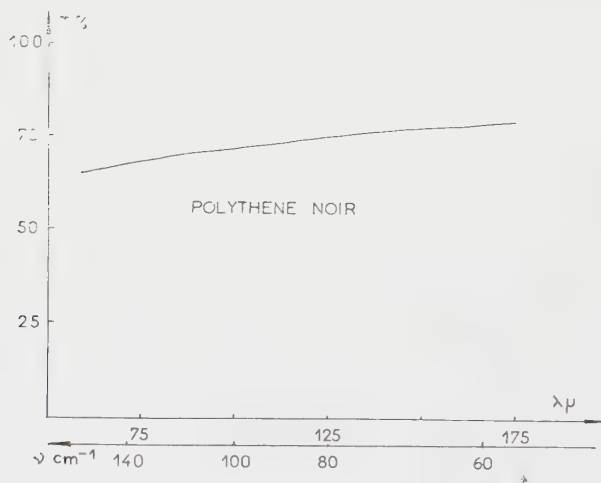


FIG. 12

toute action photochimique. Ces filtres se trouvent soit directement dans le commerce où peuvent être fabriqués par adjonction de noir de fumée à du polythène fondu. Leur emploi est surtout recommandé lorsqu'on utilise comme source une lampe à vapeur de mercure de grande luminance dans le visible. Leur mode d'action

est double, le polythène ordinaire présentant de nombreuses bandes dans l'infra-rouge proche et le noir de fumée inclus arrêtant le visible par absorption et l'infra-rouge proche par diffusion. Ils présentent surtout l'avantage d'être peu fragiles et d'un emploi facile.

Lamelles de Quartz et de Silice.

Une lamelle de quelques millimètres de quartz cristallin coupe une grande partie de l'infra-rouge entre 4 et 60 μ ; la zone de coupure étant variable avec l'épaisseur [16].

La figure 13 donne la transmission de différents échantillons de quartz et de silice fondue. Les courbes I et II correspondent à des lames de quartz taillées perpendiculairement à l'axe avec des épaisseurs de 5 et 25 mm respectivement. Pour ces derniers, on disposait d'échantillons d'origine diverses [33]. La courbe III donne la transmission d'une lame de silice fondue d'épaisseur 5 mm. On voit qu'elle transmet beaucoup moins surtout lorsque la longueur d'onde reste inférieure à 400 μ . Cette propriété fera réserver son emploi pour l'instrumentation dans les très grandes longueurs d'onde.

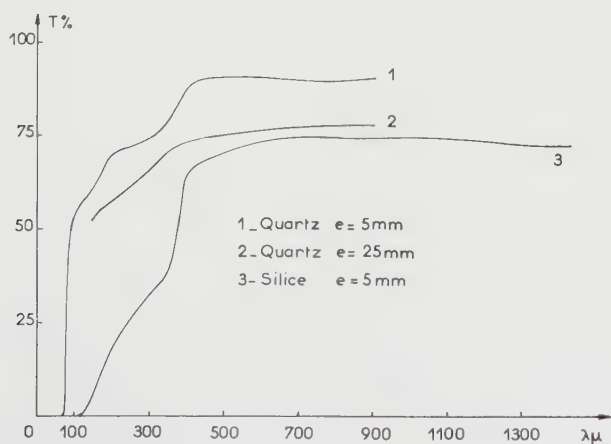


FIG. 13

Le quartz, par sa bonne transparence dans l'infra-rouge lointain et ses remarquables propriétés mécaniques et chimiques, est utilisé généralement comme fenêtre (cuve à liquide, cryostat) ou support

d'échantillon. Une épaisseur minimum est donc parfois nécessaire dans tout le domaine d'expérimentation et il arrive que celle-ci soit supérieure à celle désirable, surtout pour les longueurs d'onde inférieures à $150\ \mu$. Il faut surtout veiller à limiter le nombre de faces réfléchissantes. Notons que l'enveloppe de silice fondue de la lampe à vapeur de mercure utilisée comme source joue elle aussi en partie le rôle de filtre.

Mousse de Polystyrène : Isopor.

Ce corps est très transparent dans l'infra-rouge lointain et présente, d'autre part, une zone de coupure assez nette (fig. 14).

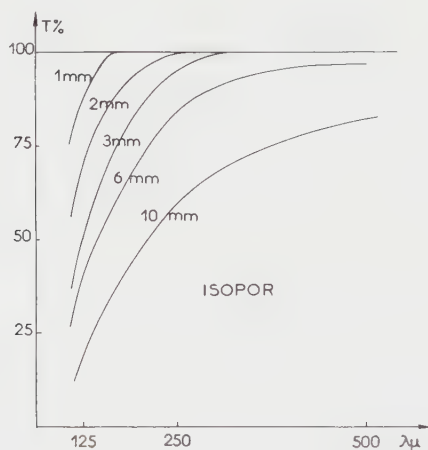


FIG. 14

L'isopor est un polystyrène pour lequel la polymérisation s'est faite de façon spéciale englobant de nombreux globules d'air. Les deux constituants, polystyrène et air, sont séparément très transparents dans les régions de l'infra-rouge qui nous intéressent. Ce corps ressemble fortement à un brouillard, le rôle des gouttelettes d'eau étant tenu ici par les bulles d'air incluses dans le milieu polymérisé. La granulométrie de ces bulles d'air est assez variable d'un échantillon à un autre, un examen au microscope a permis de déterminer approximativement le pourcentage occupé sur une certaine surface étalon par la section droite moyenne des différentes bulles.

Globules dont le diamètre est voisin de (en microns)	Proportion en surface
70	60 %
140	25 %
350	10 %
500	5 %

Si Φ_0 est le flux monochromatique incident et Φ le flux transmis après la traversée d'une certaine épaisseur x le facteur de transmission, T est égal à $\Phi/\Phi_0 = e^{-kx}$, k étant le coefficient d'absorption. Si nous avons dans un milieu diffusant N particules de même dimension par unité de volume, le coefficient k prend la valeur $k = N \alpha$, α étant égal à $\pi R^2 K_d$ en se basant sur les calculs de MIE [8]. α étant l'énergie empruntée par une goutte de rayon R au faisceau parallèle donnant l'éclairement unité sur la section de cette goutte. Comme le milieu est transparent dans toute la région qui nous intéresse, cette énergie se trouve diffusée également dans toutes les directions. Comme il existe une granulométrie $N = \sum \pi \Delta N_i$, ΔN_i étant le nombre de particules de rayon R_i .

$$k = \sum \Delta N_i A_i = \sum \pi \Delta N_i R_i^2 K_{id}$$

K_{id} est une fonction de $\alpha = \frac{2 \pi R}{\lambda}$ et ses valeurs numériques ont été calculées sur machines par MIE dans le cas d'un brouillard ($n = 4/3$) [8].

L'absorption d'une brume présentant la granulométrie de l'Isopor est quasi totale en-dessous de 50 microns. Le calcul des coefficients K_{id} dans le cas précis qui nous intéresse présente peu d'intérêt ; une connaissance approximative de la granulométrie de l'échantillon permettant de fixer la zone d'utilisation de celui-ci. Il existe en effet dans le commerce différentes sortes de mousse de polystyrène. On peut, d'autre part, faire appel à d'autres corps pouvant présenter les mêmes propriétés : parenchyme végétal, etc...

Cette mousse de polystyrène est un matériau peu fragile, assez étanche aux gaz et à certains liquides ; on peut donc facilement l'employer comme fenêtre.

Comme le montre la figure 14, la zone de coupure se déplace facilement en augmentant l'épaisseur de l'échantillon. Nous pouvons

dire que l'utilisation de ce filtre a été déterminante pour le succès de notre expérimentation dans les très grandes longueurs d'onde.

Pastilles de Polyéthylène contenant des poudres de Cristaux.

Cette méthode [92], préconisée par YOSHINAGA et son équipe, semble donner de bons résultats. Nous ne l'avons cependant pas utilisée sur notre appareil.

Elle consiste essentiellement à mélanger intimement une poudre fine de polyéthylène avec des poudres de cristaux présentant le phénomène dit des rayons restants LiF, NaF, CaF₂, etc... Par compression et chauffage, on obtient une pastille mince (0,3 mm) et homogène. La transmission de ces palettes passe généralement par un large minimum nul situé dans l'infra-rouge moyen, puis s'établit à environ 80 % dans les basses fréquences. Les auteurs japonais donnent ainsi la transmission de nombreux échantillons, halogénures alcalins, oxydes métalliques, etc... En panachant les différents corps entrant dans la composition de ces pastilles, on arrive à obtenir une grande zone de coupure dans l'infra-rouge moyen. On obtient ainsi de nombreux filtres ayant un seuil compris entre 30 et 150 μ , leur transmission augmentant pour les grandes et petites longueurs d'onde. Pour l'étude de l'infra-rouge lointain, nous n'en retiendrons que deux : KBr + BaF₂ + LiF et TiCl + TiI + NaF. Le premier commence à transmettre à 80 μ et atteint la transmission maximum vers 300 μ . Le second coupe les longueurs d'onde inférieures à 150 μ et transmet 70 % à 400 μ . Ils ne sont donc guère intéressants pour l'étude des régions millimétriques du moins dans l'état actuel de nos connaissances. Ils présentent cependant le très grand avantage d'avoir une transmission inférieure à 1 % dans leurs zones opaques et leur utilisation systématique doit être envisagée dans l'infra-rouge moyen. De plus, ils sont très économiques.

FILTRES PAR REFLEXION

Miroirs dépolis métallisés.

Ces miroirs dépolis se caractérisent par le grain de l'émeri utilisé à leur fabrication et donc par le diamètre moyen des trous de leurs surface. Nous avons essayé de voir s'il était intéressant pour l'infra-rouge lointain d'utiliser des grains d'émeri importants.

MARÉCHAL [61], étudiant les petits défauts des miroirs polis, de profondeur ε mesurée sur la normale, définit une déformation Δ de la surface d'onde, variant après réflexion sur un tel miroir de

$$\delta \Delta = 2 \varepsilon \cos i$$

i étant l'angle d'incidence sur le miroir supposé plan. En prenant Δ petit par rapport à λ , il calcule la répartition des amplitudes qui se composent :

- 1°) d'une amplitude uniforme A_1 ;
- 2°) d'une amplitude fluctuante A_2 , de valeur moyenne nulle.

L'énergie diffusée est définie comme égale à l'intégrale du flux dû à l'amplitude A_2 . Il trouve que cette énergie diffusée, divisée par l'énergie totale, s'écrit : $\frac{4 \pi^2}{\lambda^2} \Delta^2$.

Ainsi, l'énergie diffusée dans l'ensemble du plan image s'exprime à l'aide du carré moyen de l'écart Δ . Un spectromètre utilisant des miroirs fixes, i , est donné une fois pour toute. Il n'est donc possible de jouer que sur ε à l'aide d'émeri plus ou moins fin pour faire varier cette énergie diffusée.

Nous allons voir dans une application numérique que cette énergie diffusée E_D n'est pas toujours négligeable. Supposant ε égal à 10μ et $i = 45^\circ$.

λ en μ	E_D
100	40/100
200	10/100
500	1,6/100

Expérimentalement, la perte d'énergie correspondant aux longueurs d'onde de 100μ est très inférieure à 40 %, en effet, on travaille avec des fentes larges et une partie de l'énergie diffusée correspondant au centre de l'image atteint finalement la cible du récepteur.

Ceci nous amène à étudier la distribution des éclaircissements. MARÉCHAL la donne sous la forme :

$$D_2(y, z) = 4 \pi^2 R^2 E_0^2 S \frac{\Delta^2}{\lambda^4} f\left(\frac{y}{\lambda}, \frac{z}{\lambda}\right)$$

dans un plan y, z .

Cette répartition de l'énergie diffusée ne dépend de la longueur d'onde que par :

$$\frac{1}{\lambda^4} f \left(\frac{y}{\lambda} \frac{z}{\lambda} \right)$$

Pour fixer les idées si on suppose que la fonction f est une fonction de GAUSS.

$$f \left(\frac{y}{\lambda} \frac{z}{\lambda} \right) = \beta_0 e^{-\pi \beta^2 (y^2 + z^2) / \lambda^2}$$

β_0 étant un paramètre tel que, lorsque le dépoli est relativement important par rapport à la longueur d'onde incidente, β_0 est grand, f diminue rapidement, l'énergie diffusée se localise au voisinage de l'image normale. Si, au contraire, le dépoli est très inférieur aux longueurs d'onde, la lumière diffusée s'étale dans le plan image. Il n'est donc très intéressant d'utiliser les miroirs dépolis que dans certains cas précis.

Il faut, d'autre part, envisager, comme nous le verrons au paragraphe suivant, l'utilisation comme filtres, de réseaux échelle dans l'ordre zéro. Ces réseaux et les miroirs dépolis nécessitent la prévision de réflexions planes lors de la construction du spectromètre. Ces réflexions planes sont en nombre limité et il est souvent plus avantageux de les équiper avec des réseaux. Cependant, il est difficile au laboratoire de fabriquer à la demande des réseaux échelle ayant un pas inférieur à 100 μ . L'étude des régions inférieures à cette longueur d'onde pourra donc nécessiter l'emploi de miroirs dépolis. Ceux-ci diffusent une très grande quantité d'énergie dans l'ensemble du spectromètre. Nous n'avons pu, comme le préconise HADNI, les placer entre la source et le modulateur. Mais la séparation des ensembles, prémonochromateur et monochromateur, limite les risques de laisser une partie de cette énergie atteindre la cible du récepteur.

Réflexion sélective.

Cette méthode n'a pas été utilisée, car nous avons pas eu l'occasion de mettre en évidence des corps possédant de telles propriétés dans les domaines de l'infra-rouge lointain étudiés. Remarquons que dans l'infra-rouge moyen, généralement la transmission maximum de filtres de ce type est faible (comprise entre 50 et 80 %).

Utilisation de l'ordre zéro d'un réseau échelette.

Préconisée par WHITE, cette méthode avait été reprise par HADNI dans l'infra-rouge moyen et nous l'avons employée extensivement au laboratoire pour les très grandes longueurs d'onde. Le pas des réseaux utilisés étant important, il a été facile de les tracer nous-mêmes au laboratoire avec une précision suffisante. Ceci nous a permis de choisir exactement le pas désiré, ce qui a, nous le verrons, une grande importance.

Nous avons étudié la « transmission » de ces réseaux filtres suivant leurs deux orientations possibles :

- 1°) sillons parallèles à ceux du réseau disperseur ;
- 2°) sillons perpendiculaires.

Pour plus de commodité, nous noterons la première orientation en disant les traits verticaux, ils seront dits horizontaux pour la seconde. A notre connaissance, les réseaux utilisés comme filtre par les différents auteurs s'intéressant à l'infra-rouge lointain ne l'avaient été qu'avec leurs traits verticaux.

Nous avons, en premier lieu, mis en évidence expérimentalement une très grosse différence dans la transmission des deux orientations (pour un réseau de pas égal à celui du réseau disperseur). Dans le premier cas, le récepteur reçoit peu d'énergie, dans le second cas, la perte causée par le réseau filtre est très faible [37]. Une théorie simple [40] a montré que passent dans un certain ordre K toutes

les longueurs d'onde restées inférieures à $\lambda_{M_V} = \frac{b}{K} (\sin i + 1)$

pour le réseau utilisé verticalement et $\lambda_{M_H} = \frac{b \cos i}{K}$ pour

l'autre orientation. b étant le pas du réseau et i l'angle d'incidence sur ce réseau.

Les résultats de l'expérience bien qu'ayant été faite en lumière non parallèle correspondent assez bien avec cette théorie. Notons cependant que nous utilisons sur notre spectromètre des fentes larges et rectangulaires. Les rayons diffractés par le filtre dans des directions voisines du rayon central peuvent donc traverser cette fente de sortie et finalement tomber sur le récepteur. Les longueurs d'onde de ces parasites sont inférieures à celles que l'on désire étudier ; il est alors facile de les éliminer à l'aide de différents filtres placés en permanence sur le spectromètre. Cette conclusion a pu être vérifiée avec précision en mesurant l'énergie parasite

correspondant à des longueurs d'onde inférieures à 30 microns en plaçant un écran de bromure de potassium sur la fente. A la précision des mesures près, elle est nulle dans les spectres réalisés avec une lampe à vapeur de mercure haute pression entre 150 et 350 μ . Les réseaux utilisés étant : l'un horizontal de pas $b = 250 \mu$ et l'autre à traits verticaux distants de $b = 125 \mu$.

Si l'on remplace ce brûleur à vapeur de mercure par un corps gris (Globalar), celui-ci nous le verrons, émettant beaucoup plus dans l'infra-rouge proche, il devient nécessaire de remanier fortement le filtrage permanent destiné à éliminer les petites longueurs d'onde.

Les réseaux échelettes peuvent donc constituer des filtres très intéressants. La facilité avec laquelle on peut jouer sur le pas de ces réseaux et leur transmission remarquable voisine de 100 % pour les fréquences basses correspondant à des longueurs d'onde supérieures à leur pas en font un des éléments essentiels du filtrage. Leur coefficient de qualité sera donné en fin de chapitre.

Etude expérimentale de la polarisation de la lumière par les réseaux utilisés dans l'ordre zéro.

Cette étude a pu être faite grâce à un polariseur formé par une pile de feuilles de polythène tendues [43]. On place ce polariseur à l'intérieur du spectromètre, il est traversé quatre fois par un faisceau de lumière parallèle tombant sensiblement sous l'incidence brewstérienne. La lumière est complètement polarisée avec un facteur de transmission variant entre 65 et 90 % pour la composante transmise. On remplace un des miroirs plans du spectromètre par le réseau supplémentaire qu'on désire étudier, ceci afin de conserver une lumière incidente pure. Nous avons examiné trois réseaux fabriqués au laboratoire ayant même angle de miroitement ($\xi \# 26^\circ$) éclairés sous la même incidence ($i \# 45^\circ$). Les traits de ces réseaux sont plus ou moins serrés (écartement $b = 500, 220$ et 125μ). La région spectrale d'étude s'étendant de 150 à 350 μ , on voit que $\frac{\lambda}{b}$ varie de 0,3 à 2,8. Les figures 15 et 16 représentent les pouvoirs réflecteurs de ces réseaux en fonction de λ/b suivant les deux orientations possibles : traits horizontaux et traits verticaux. On voit sur la figure 15 que le pouvoir réflecteur reste sensiblement le même pour les deux polarisations. Cette figure permet également de se rendre compte des possibilités offertes par ces réseaux employés comme filtres. Un réseau à traits horizontaux

réfléchit plus de 90 % dès que $\frac{\lambda}{b} > 1$ et souvent moins de 20 % dès que $\frac{\lambda}{b} < 0,5$. Une partie des pertes d'énergie pouvant d'ailleurs être due à la qualité des réseaux étudiés. La courbe en gros trait correspond à la théorie scalaire [39] dont nous avons dit un mot au paragraphe précédent. On peut considérer la vérification de cette théorie comme bonne.

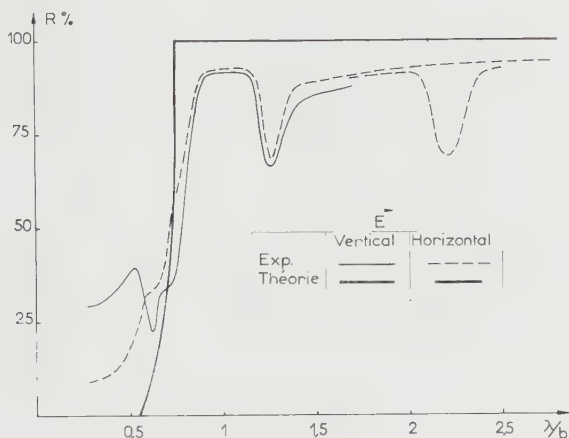


FIG. 15

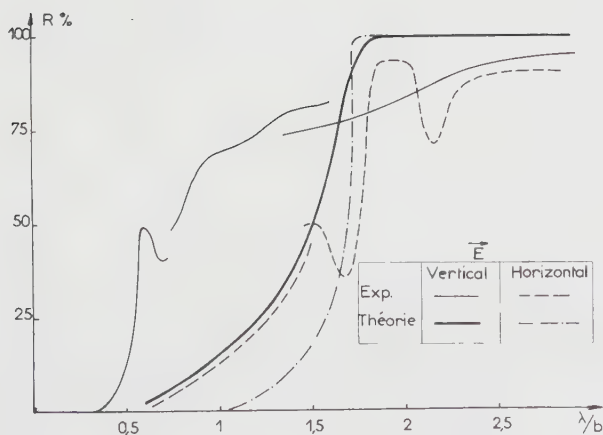


FIG. 16

Au contraire, lorsque les traits sont verticaux, le pouvoir réflecteur se montre généralement beaucoup plus grand lorsque le vecteur électrique E est parallèle aux traits. Par contre, la courbe théorique (trait ponctué) surtout lorsqu'on tient compte des deux séries de facettes (trait épais) est assez bien vérifiée pour l'autre polarisation. Il semble être beaucoup moins intéressant d'utiliser un réseau à traits verticaux comme filtre, la zone de coupure étant beaucoup plus large.

Nous pensons être les premiers à avoir mis en évidence ces effets de polarisation de la lumière par des réseaux échelonnés [37].

On notera sur les deux figures des anomalies pour $\lambda/b \# 1,6 ; 2,1$ (traits verticaux) et $\lambda/b \# 0,6 ; 1,2 ; 2,2$ (traits horizontaux) lorsque E est horizontal, ainsi que pour $\lambda/b = 0,6 ; 1,2$ (traits horizontaux) lorsque E est vertical.

Nous avons vérifié l'allure générale de ces courbes, ainsi que les anomalies qu'elles présentent en faisant, pour obtenir une variation de $\frac{\lambda}{b}$, non plus varier le pas des réseaux par rapport à un certain domaine de longueur d'onde fixe, mais le pas d'un réseau étant donné ($b = 350 \mu$), nous avons étudié son pouvoir réflecteur entre 125 et 600 μ . La courbe obtenue est en bon accord avec les précédentes. D'une façon générale, on peut dire que pour étudier une certaine région spectrale avec un réseau disperser de pas b , il y a avantage à utiliser des filtres de même pas. Cependant, la présence de certaines anomalies, ainsi que la répartition de l'énergie dans l'émission des différentes sources obligent parfois, nous le verrons, à panacher les pas des différents réseaux. Cette remarque est surtout valable pour l'étude des ondes millimétriques.

Filtres par réflexion.

TABEAU I

RÉSEAUX							
pas (μ)	λ_z (μ)	ν_z (cm^{-1})	λ_M (μ)	ν_M (cm^{-1})	T_M	a_v	F
<i>Horizontaux :</i>							
125	50	200	100	100	90 %	0,8	0,5
250	100	100	200	50	90 %	1,6	0,5
500	200	50	400	25	90 %	3,2	0,5
1 000	400	25	800	12,5	90 %	6,4	0,5
1 500	600	16,4	1 200	8,2	90 %	9,7	0,5
3 000	1 200	8,2	2 400	4,1	90 %	19,4	0,5
<i>Verticaux :</i>							
125	75	134	225	44,5	90 %	0,9	0,37
250	150	67	550	22,25	90 %	1,8	0,37
500	300	33,5	900	11,1	90 %	3,6	0,37
1 000	600	16,75	1 800	5,5	90 %	7,2	0,37
1 500	900	11,1	2 700	3,7	90 %	10,8	0,37
3 000	1 800	5,5	5 400	1,85	90 %	21,6	0,37
MIROIRS DÉPOLIS							
grain (μ)	λ_z (μ)	ν_z (cm^{-1})	T_M		a_v		
20	30	330	90 %		0,4		

Filtres par transmission.

TABEAU II

<i>Quartz :</i>							
e_{mu}	λ_z (μ)	ν_z (cm^{-1})	λ_M (μ)	ν_M (cm^{-1})	T_M	a_v	F
5	80	125	300	33	90 %	0,8	0,33
25	100	100	400	25	80 %	1,05	0,3
<i>Silice :</i>							
5	125	80	500	20	75 %	1,1	0,3
<i>Isopor :</i>							
1	65	154	175	63	100 %	1,1	0,43
5	75	133	200	50	100 %	1,2	0,4
10	110	90	600	17	90 %	1,25	0,3

Association des différents Filtres.

Ces associations de filtres ont été prévues pour obtenir une pureté spectrale maximum dans les limites du domaine d'étude correspondant à chaque réseau disperseur. Ce domaine ayant été choisi assez important, on limite le nombre de réseaux disperseurs nécessaires pour explorer le spectre de 80 à 2.500 μ , ce qui évite une perte de temps en manipulations secondaires. Il est cependant possible d'étudier des zones spectrales beaucoup plus petites, les combinaisons peuvent alors être remaniées afin d'avoir un coefficient de transmission supérieur.

Le tableau III donne un aperçu de ces associations. Il est cependant uniquement indicatif et il est possible, suivant les conditions expérimentales, de remanier fortement ces combinaisons.

TABLEAU III

Réseau disper- seur pas en μ	Domaine spectral en microns	Réseaux filtres <i>b</i> en μ	Isopor (mm)	Quartz (mm)	Poly- thène noir	MD
125	85 — 190	125	2	3	2	2
250	170 — 380	220 220	5	3	2	1
350	240 — 530	350 350	5	3	2	1
500	320 — 800	600 500 350	10	3	2	
1 000	700 — 1 600	1 200 1 000 350	10 + 5	5 + silice 1	2	
2 000	1500 — 2500	3 000 1 200 1 200	10 + 5	5 + silice 1	2 2	

CHAPITRE III

PERFORMANCES DE L'APPAREIL

Après un examen critique des qualités de l'appareil, nous établirons un parallèle avec les quelques spectromètres pour l'infrarouge lointain construits durant ces dernières années. Nous pensons pouvoir estimer, qu'à de nombreux points de vue, il est largement égal, sinon supérieur, à ceux-ci et pour un prix de revient très inférieur.

RESOLUTION ET QUALITE DES ENREGISTREMENTS

La qualité d'un enregistrement de spectre est une fonction de la résolution obtenue, du rapport signal sur bruit de fond et du temps T_0 nécessaire pour enregistrer ce spectre. La seule résolution ne définit donc pas complètement la valeur d'un spectromètre, il faut à chaque fois spécifier exactement les conditions d'expérimentation

HADNI a défini, nous l'avons vu, un pouvoir séparateur pratique fonction de l'angle d'incidence θ sur la surface macroscopique du réseau, de la focale F et de la largeur des fentes Δx .

$$R = \frac{2 F \operatorname{tg} \theta}{\Delta x} = \frac{\nu}{\Delta \nu} \quad (3)$$

Il a été prouvé expérimentalement que ce pouvoir séparateur pratique entraîne une limite de résolution $\Delta \nu$ du même ordre de grandeur que celle obtenue réellement.

Nous avons défini un coefficient de qualité d'enregistrement de la forme :

$$Q_{\nu_2 \nu_1} = K \frac{S/N (\nu_2 - \nu_1)}{T_0 \Delta \nu_m} \quad (4)$$

K étant une constante tenant compte des différentes absorptions atmosphériques, $\frac{S}{N}$ le rapport signal sur bruit moyen obtenu, ν_2 et ν_1 les fréquences limites du spectre enregistré, T_0 le temps mis à parcourir ce spectre et $\Delta \nu_m$ la limite de résolution moyenne correspondant à une fréquence $\frac{\nu_2 + \nu_1}{2}$, cette limite étant définie par la formule (3). Les indices $\nu_2 \nu_1$ de Q rappellent que ce coefficient n'a de sens que pour un certain domaine spectral ; en effet, l'émission des sources variant fortement avec la longueur d'onde, il n'est, à priori, pas possible de comparer deux enregistrements dont les limites de fréquences sont très différentes.

Le tableau IV donne les valeurs numériques de ce coefficient calculé pour différents spectres que nous avons enregistrés.

Δx_{mm}	b_μ	λ_1	λ_2	S/N	$\Delta \nu_m$	$T_{0/sec}$	Q/K
2	125	90	180	25	0,57	140	18
2	250	180	340	25	0,4	120	14
8	350	280	520	60	0,8	140	10
10	500	350	700	85	0,9	140	10
12	1 000	900	1 600	20	0,3	120	3

Ce coefficient Q chiffre la qualité de tout un appareil, source et récepteur compris. Un progrès quelconque sur ces deux paramètres peut donc entraîner une grande variation de Q. Il ne faut donc, pour comparer deux appareils, que considérer l'ordre de grandeur de ce coefficient. Il est aisé certes d'introduire dans la formule (4) des paramètres tenant compte de l'émission de la source afin d'obtenir un coefficient de qualité intrinsèque lié uniquement au spectromètre. Malheureusement, l'émission des sources est, nous l'avons vue, assez mal connue.

Il faudrait, d'autre part, envisager deux aspects accessoires de la question : la maniabilité et la facilité d'emploi de l'appareil ; il ne sert de rien en effet, que le temps T_0 mis à parcourir le spectre soit faible si des opérations préliminaires (petits réglages, vide, etc...) entraînent une perte de temps important.

Nous n'insisterons pas sur une question secondaire à priori, quoique importante en fait : le prix de revient de l'appareil lui-même et les charges de fonctionnement. Nous les estimons faibles pour notre appareil.

Résolution obtenue dans les conditions normales d'emploi. Spectre de rotation pure de la vapeur d'eau.

Le spectre de rotation pure de la vapeur d'eau permet d'évaluer facilement le pouvoir séparateur obtenu pour les longueurs d'onde inférieures à $700\ \mu$. Au-delà, il présente peu de raies [27].

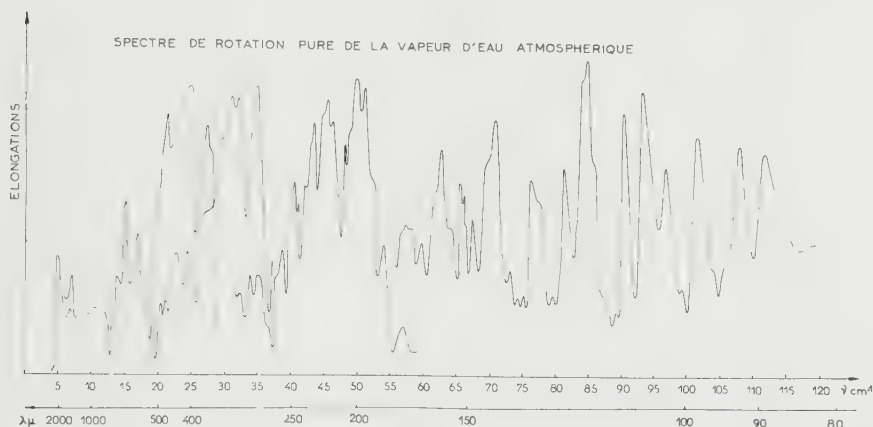


FIG. 17

Nous avons groupé sur la figure 17 les spectres de la vapeur d'eau atmosphérique (intérieur à une température voisine de 20°C) entre 150 et $4\ \text{cm}^{-1}$. Ces différents enregistrements ont été obtenus avec des réseaux dispersifs de pas 125, 250, 350, 500, 1.000 et $2.000\ \mu$. Pour la commodité du dessin, les elongations correspondant aux différents spectres n'ont pas été représentées proportionnelles entre elles.

Un examen rapide du tableau IV permettra de fixer le rapport signal/bruit correspondant à chacun de ces enregistrements, ainsi que la largeur de fente utilisée et la limite de résolution moyenne.

Le tableau V donne les fréquences théoriques de vibration du spectre de rotation de H_2O au-delà de $100\ \mu$ [27], ainsi que les résultats expérimentaux. (T_0 # 120 sec. pour chacun des spectres).

TABLEAU V

Tableau des Raies de rotation de la vapeur d'eau au-delà de 100 μ

Longueur d'onde en microns	Fréquence en cm^{-1}	Transition	Expérience	
			microns	cm^{-1}
100,9	99,11	$4_{-1} \rightarrow 5_{-3}$		
101,0	99,01	$1_0 \rightarrow 2_{+2}$	101	99
101,3	98,81	$5_0 \rightarrow 6_{-2}$		
104,0	96,18	$6_0 \rightarrow 6_{+2}$		
104,4	96,08	$6_{-6} \rightarrow 6_{-2}$	104	96
104,5	96,09	$6_{-3} \rightarrow 6_{-1}$		
106,0	94,42	$10_0 \rightarrow 9_{+2}$		
108,1	92,52	$1_{+1} \rightarrow 2_{+1}$	108	92,5
111,8	89,50	$5_{+4} \rightarrow 5_{-2}$	111,5	89,5
112,7	88,85	$7_{+1} \rightarrow 7_{-1}$	112,5	887,
112,8	88,75	$4_{+3} \rightarrow 5_{-3}$		
113,7	87,97	$3_{-3} \rightarrow 4_{-3}$	113,5	88
113,8	87,90	$5_{-2} \rightarrow 5_0$		
116,7	85,83	$10_{-5} \rightarrow 9_{-1}$	116,5	85,8
116,8	85,75	$7_{-1} \rightarrow 6_{+1}$		
118,1	84,75	$9_{-2} \rightarrow 8_{+2}$	118,5	84,5
118,4	84,51	$9_{-4} \rightarrow 8_0$	121,5	82,2
121,8	82,14	$4_{+1} \rightarrow 4_{-1}$		
123,6	91,01	$9_{-3} \rightarrow 9_{-5}$		
125,7	79,64	$3_{-2} \rightarrow 4_{-4}$	125	80
126,3	79,18	$8_0 \rightarrow 8_{-2}$	126,5	79
126,8	78,91	$3_0 \rightarrow 3_{+2}$		
128,0	78,14	$7_{-3} \rightarrow 7_{-5}$		
129,0	77,56	$9_{-1} \rightarrow 9_{-3}$	129	77,5
131,9	75,78	$10_{-2} \rightarrow 10_{-4}$		
132,3	75,62	$4_{-3} \rightarrow 4_{-1}$	132	75,8
133,7	74,88	$8_{-3} \rightarrow 7_{-1}$	133	75,3
134,9	74,17	$5_{-5} \rightarrow 5_{-3}$	134	74,5
136,4	73,34	$3_{+1} \rightarrow 3_{+3}$	136	73,5
138,4	72,22	$2_{-2} \rightarrow 3_{-2}$	138	72,5
143,3	69,70	$8_{-2} \rightarrow 8_{-4}$	143	70
145,2	68,88	$4_{+2} \rightarrow 3_{-0}$		
146,7	68,23	$4_0 \rightarrow 4_{+2}$		
147,7	67,74	$11_{+3} \rightarrow 10_{+5}$	147	67,8
148,4	67,42	$5_{+2} \rightarrow 6_{-4}$	148,5	67,5
151,8	65,89	$9_{+1} \rightarrow 8_{+3}$	152	65,8
154,0	64,98	$10_{+2} \rightarrow 9_{+4}$	154	65
156,2	64,05	$3_{-2} \rightarrow 3_0$	156	54
156,5	63,92	$4_{+1} \rightarrow 5_{-1}$		
158,0	63,32	$3_{+2} \rightarrow 4_{-4}$	158	63,3

Longueur d'onde en microns	Fréquence, en cm^{-1}	Transition	Expérience	
			microns	cm^{-1}
159,2	62,81	$9_{-8} \rightarrow 8_{-4}$	159	62,9
160,3	62,41	$5_{-1} \rightarrow 5_{+1}$	160,5	62,4
166,5	60,11	$7_{-1} \rightarrow 7_{-3}$	166,5	60,1
166,9	59,97	$6_{-4} \rightarrow 6_{-2}$		
169,8	58,90	$12_{+6} \rightarrow 11_{+8}$	169,5	59
170,2	58,83	$6_{-2} \rightarrow 6_0$	170,5	58,8
174,8	57,27	$2_{-1} \rightarrow 3_{-3}$		
174,8	57,24	$5_0 \rightarrow 6_{-6}$	175	57,2
174,9	57,20	$4_{+1} \rightarrow 5_{-5}$		
179,6	55,71	$1_{-1} \rightarrow 2_{-1}$	179,5	55,8
180,5	55,41	$2_{-1} \rightarrow 2_{+1}$	180,5	55,4
187,7	53,29	$4_{-4} \rightarrow 4_{-2}$		
188,1	53,17	$8_{+1} \rightarrow 9_{-5}$	188	53,2
190,8	52,48	$6_{+1} \rightarrow 7_{-5}$		
194,8	51,38	$5_{+2} \rightarrow 6_0$	194	51,5
197,3	50,64	$11_{+5} \rightarrow 10_{+7}$	197,5	50,5
210,5	47,49	$10_{-8} \rightarrow 9_{-2}$	210	47,5
213,1	46,95	$5_{-3} \rightarrow 5_{-1}$	213,5	46,9
223,4	44,79	$7_0 \rightarrow 8_{-6}$	223,5	44,8
225,7	44,37	$10_{+4} \rightarrow 9_{+6}$	225,5	44,6
226,6	44,14	$5_{+1} \rightarrow 6_{-3}$	226	44,3
229,0	43,70	$8_{-1} \rightarrow 9_{-7}$		
231,8	43,18	$7_{-1} \rightarrow 8_{-5}$	232	43,2
234,7	42,63	$6_{+3} \rightarrow 7_{+1}$	235	42,5
244,1	40,96	$2_{+2} \rightarrow 2_0$	244	41
247,3	40,48	$9_{+3} \rightarrow 8_{+5}$	247,5	40,5
247,3	40,47	$4_{-2} \rightarrow 4_0$		
251,4	39,81	$7_{+5} \rightarrow 8_{+1}$	251	39,8
252,6	39,60	$7_{+4} \rightarrow 8_{+2}$	252	39,7
258,1	38,74	$3_{-1} \rightarrow 3_{+1}$	258	38,8
258,2	38,69	$5_{+3} \rightarrow 6_{-1}$		
260,0	38,50	$2_{+1} \rightarrow 3_{-1}$	260	38,5
261,8	38,22	$8_{-7} \rightarrow 7_{-3}$		
262,1	38,14	$11_{+7} \rightarrow 10_{+9}$	262	38,2
269,4	37,14	$0_0 \rightarrow 1_0$	270	37,1
270,7	36,96	$10_{-6} \rightarrow 9_0$	273	36,6
273,2	36,64	$3_{-3} \rightarrow 3_{-1}$	294	34
303,9	32,94	$1_0 \rightarrow 2_{-2}$	304	32,9
312,0	32,07	$4_{+2} \rightarrow 5_{-2}$	312	32
326,0	30,67	$9_{+8} \rightarrow 10_{+9}$	326	30,6
328,4	30,44	$3_{+2} \rightarrow 4_0$	328	30,4
360,0	27,80	$9_{-6} \rightarrow 8_{-2}$	360	27,8
398,3	25,11	$2_{-2} \rightarrow 2_0$	398	25,2

Longueur d'onde en microns	Fréquence en cm^{-1}	Transition	Expérience	
			microns	cm^{-1}
476,0	21,41	$9_{+5} - 8_{+7}$	476	21
485,5	20,61	$4_{+3} - 5_{+1}$	485	20,6
537,7	18,60	$1_{+1} - 1_{-1}$	537	18,7
601,0	16,63	$7_{+7} - 8_{+3}$	602	16,6
601,0	16,63	$7_{+6} - 8_{+4}$		
615,5	16,25	$6_{-2} - 7_{-6}$	615	16,30
636,8	15,71	$4_{+4} - 5_0$		
643,5	15,54	$5_{+4} - 6_{+2}$		
673,2	14,87	$3_{+3} - 4_{-1}$	673	14,9
678,8	14,73	$6_{+5} - 7_{+3}$		
685,0	14,60	$5_{+5} - 6_{+1}$	685	14,6
687,3	14,54	$6_{+6} - 7_{+2}$		
769,5	13,00	$10_{-4} - 11_{-8}$	769	13
794,5	12,59	$3_{+1} - 4_{-3}$	794	12,6
926,3	10,80	$4_0 - 5_{-4}$		
928,0	10,78	$10_{-7} - 9_{-3}$	1 100	9,1
162,8	6,15	$2_{+2} - 3_{-2}$	1 630	6,1

La considération de niveaux rotationnels plus élevés ($11 < J < 14$) [53] que ceux à partir desquels a été calculé le tableau V (p. 40) permet d'attribuer certaines bandes (tableau VI).

TABLEAU VI

Transition	Calculée	λ_{μ}	Observée	$\nu \text{ cm}^{-1}$
$14_{-6} - 13_0$	34,2 cm^{-1}	240		34
$12_{-8} - 11_{-2}$	23,2	428	*	23,3
$13_{-7} - 12_{-1}$	16,49	508		19,7
$14_{-9} - 13_{-5}$	2,60	—		—

Remarquons que certaines des bandes non identifiées par cette méthode, telle celle de $19,7 \text{ cm}^{-1}$ et 9 cm^{-1} , ont également été depuis mises en évidence par d'autres auteurs [25].

CRITERES DE MONOCHROMATISME

Un spectre ayant été enregistré, comment se rendre compte de la pureté des longueurs d'onde frappant le récepteur ? Le problème est complexe et nécessite de nombreuses observations.

Le premier spectre, généralement enregistré dans l'infra-rouge lointain, est celui de rotation pure de la vapeur d'eau atmosphérique. Théoriquement bien connu, il permettra, par la présence de zones d'absorption importantes non prévues et inexplicables autrement (anomalies des réseaux), de déceler des longueurs d'onde inférieures situées, elles, dans une zone de forte absorption. Lors du desséchage de l'atmosphère du spectromètre, ces zones vont se traduire par un pic de transmission révélateur.

On peut également se rendre compte du manque de monochromatisme de la lumière lorsque, quelque soit le corps étudié, on retrouve la position d'une bande d'absorption d'un certain corps ; il sera intéressant de vérifier si, pour une fréquence sous-multiple, cette bande n'apparaît pas.

Si on utilise successivement plusieurs réseaux disperseurs de mêmes caractéristiques, mais de pas multiples, il sera possible, après desséchage de l'appareil, de détecter des irrégularités dans la forme des différentes courbes de diffraction de ces réseaux. A condition toutefois que les conditions de filtrage soient, elles aussi, multiples et que l'émission de la source soit connue.

Tous ces procédés donnent, en quelque sorte, le signal d'alarme obligeant le spectroscopiste à réviser les conditions de filtrage de son appareil. Il est possible cependant de vérifier le monochromatisme des éléments d'un spectre d'une manière plus positive.

La méthode connue des obturateurs transparents [56] consiste à interposer sur le faisceau lumineux une lame d'un composé dont on sait qu'il n'est transparent que jusqu'une longueur d'onde seuil, tel NaCl jusque 22 microns, ICs jusqu'à 50 microns. Lors de l'enregistrement du spectre, toute élongation correspondra alors à des longueurs d'ondes inférieures à ce seuil. Cependant, l'emploi de cette méthode est assez limité dans l'infra-rouge très lointain, de tels corps n'étant pas connus actuellement pour ces longueurs d'onde.

La connaissance des courbes de transmission des réseaux utilisés comme filtres dans l'ordre zéro permet de déterminer avec un réseau b inférieur à la longueur d'onde étudiée si le spectre

comporte des radiations parasites. Toute baisse d'énergie non prévue révèle la présence de longueurs d'onde inférieures à $\lambda = 0,8 \text{ b}$.

Nous citerons enfin une méthode simple consistant à enregistrer le spectre de transmission du système de filtres utilisés pour les longueurs d'onde inférieures à celles qu'on désire étudier. Par exemple, la combinaison complète des filtres devant être utilisée avec un réseau de pas 500 microns sera étudiée avec des réseaux disperseurs de pas 250 microns, puis 125 microns ; on peut déterminer ainsi exactement la zone de coupure de la combinaison filtrante.

Remarquons que cette méthode n'est pas quantitative. Elle ne permet en effet que de mesurer la transmission d'une quantité d'énergie située dans le premier ordre, alors que celle qui nous intéresse, bien que provenant de mêmes longueurs d'onde, se répartit dans des ordres inférieures d'une façon peu connue. Une autre sorte d'énergie parasite peut perturber les spectres ; la lumière diffusée par certains filtres peut être réfléchié partiellement par les supports et parois du spectromètre. Il est possible de la mettre en évidence à l'aide d'un obturateur isolant successivement les diverses parties de l'appareil. On arrive généralement en procédant par éliminations successives à en déterminer la cause. Remarquons qu'un noircissement des parois n'est pas toujours suffisant pour éviter les réflexions dans l'infra-rouge lointain. Il faut veiller à donner aux divers caches une forme adéquate empêchant l'arrivée de cette lumière sur le récepteur.

Il importe de veiller attentivement aux diverses longueurs d'onde diffractées par le réseau qui ne tombent pas à un instant donné sur la fente de sortie ; la rotation du réseau pouvant en amener une partie à perturber le spectre. Il conviendra donc d'utiliser le test précité en marche normale et non avec le réseau disperseur arrêté. Ce test ne permet pas de détecter la lumière diffusée passant par la fente de sortie. A priori, on peut la supposer très faible. Il conviendra cependant pour s'en assurer de faire varier la forme des divers caches isolant cette partie du spectromètre.

Aucune de ces méthodes à elle seule ne peut permettre de certifier la pureté de l'énergie enregistrée. Il faut les envisager toutes, du moins lorsque l'on travaille dans l'infra-rouge très lointain. C'est ce que nous avons fait et nous pensons pouvoir affirmer que nous sommes arrivés à obtenir des radiations monochromatiques entre 60 et 2.500 microns. Le pourcentage très faible de lumière parasite restant toujours inférieur aux autres erreurs expérimentales.

EXAMEN CRITIQUE DES DIFFERENTS SPECTROMETRES ACTUELLEMENT EN SERVICE

Nous limiterons cette étude aux appareils construits par GENZELL, YOSHINAGA et YAROSLAWSKI et leurs équipes respectives ; les autres spectromètres s'inspirant généralement fortement de ceux-ci.

Ces trois équipes utilisent généralement des sources et des récepteurs commerciaux ou semi-commerciaux. Certains auteurs travaillant dans l'infra-rouge moyen ont utilisé comme récepteur un bolomètre supraconducteur travaillant à la température de l'hélium liquide et dont la limite de sensibilité est plus de dix fois supérieure à celle couramment obtenue [6]. Notons que la technique des très basses températures est non seulement coûteuse, mais délicate et il semble qu'actuellement l'utilisation d'un tel spectromètre soit limitée à l'étude de problèmes bien particuliers préalablement déterminés par des appareils utilisant des récepteurs classiques. De toute façon, l'emploi d'un tel détecteur est toujours possible sur n'importe quel spectromètre, des questions de géométrie seules pouvant limiter celui-ci.

Le spectromètre, construit par L. GENZELL et W. ECKHARDT [26], a permis à ceux-ci d'être les premiers à atteindre les longueurs d'onde supérieures à 500 microns. Leur appareil est volumineux avec une focale de 60 cm et un réseau disperseur de grandes dimensions (21,5 cm de côté).

Le récepteur est un bolomètre, la source une lampe U. V. Ils utilisent le réseau disperseur dans l'ordre 1 et en début de spectre (θ petit). La combinaison de filtres donnés par les auteurs (entre 350 et 950 microns ; 1 mm de chlorure de polyvinyle, 2 mm de paraffine et un seul réseau filtre de pas $b = 625$ microns), nous paraît nettement insuffisante à priori pour obtenir une bonne pureté spectrale ; la qualité de leurs enregistrements est cependant inférieures aux nôtres.

Domaine d'étude	Q/K
100 à 300 μ	8
300 à 830 μ	5

Notons que, depuis la publication de ces résultats, l'appareil a été placé dans une enceinte où le vide permet d'éliminer la

vapeur d'eau atmosphérique et a permis d'enregistrer de nombreux spectres intéressants [28].

L'appareil utilisé par YOSHINAGA et son équipe est, lui aussi, de très grandes dimensions et utilise un récepteur type GOLAY. Ce spectromètre a permis l'enregistrement de spectres de qualité entre 50 et 800 μ [91].

Nous examinerons plus en détail l'appareil utilisé par YAROSLAVSKI et STANEVICH, ces auteurs ayant eu des résultats assez semblables aux nôtres ; ils ont notamment enregistré le spectre de rotation pure de la vapeur d'eau jusque 2.500 microns [90]. La source d'infra-rouge lointain est une lampe à vapeur de mercure et le récepteur, un détecteur pneumatique classique. Le réseau disperser est grand (270 $\times$ 270 mm), le trajet optique total est de 7 m 50. Le pas des réseaux échellette utilisés comme dispersers dans l'ordre 1 est approximativement double de celui que nous avons employé et leur blaze est de 10°. Ceci revient uniquement à utiliser une zone différente de la figure de diffraction du réseau, les angles d'incidence étant plus faibles. L'encombrement hors tout du spectromètre est de 180 $\times$ 80 cm. L'élimination de la vapeur d'eau atmosphérique se fait par pompage. Malgré les très beaux résultats qu'il a permis d'obtenir, 0,3 cm⁻¹ à 500 microns, on peut reprocher à cet appareil l'insuffisance de l'angle solide éclairant le récepteur qui est alors mal utilisé. Cette remarque est importante [40] et nous pensons pouvoir justement attribuer en partie la faible différence de résultats entre ces spectromètres de grandes dimensions et notre appareil à ce défaut.

A partir des spectres publiés [90], nous avons calculé le coefficient de qualité se rapportant aux enregistrements obtenus par ce spectromètre.

Les auteurs ne donnant pas la vitesse v d'enregistrement, nous l'avons calculée au maximum égale à celle correspondant à un produit $v\tau$ égal à la largeur spectrale de fente, τ étant la constante de temps utilisée.

Domaine d'étude	Q/K
120 - 300 μ	19
300 - 600 μ	10

Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux que notre appareil a permis d'enregistrer.

Depuis la mise au point de notre spectromètre, plusieurs autres appareils ont été construits à l'intérieur de notre laboratoire. Nous citerons notamment un spectromètre de focale moyenne [41] ($f = 50$ cm) et à grande luminosité qui a donné des résultats assez intéressants ($Q = 5$ entre 300 et 800 microns) et un spectromètre de poche ($f = 15$ cm) qui a été présenté à l'Exposition Française de Moscou en 1961 [73].

— Un spectromètre de très petite focale ($f = 10$ cm), réalisé au Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne, a également donné de bons résultats (*).

PROGRES POSSIBLES DE L'EXPERIMENTATION DANS L'INFRA-ROUGE LOINTAIN

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, la principale difficulté rencontrée dans cette expérimentation est le manque d'énergie : mauvaise émission des sources, pertes à l'intérieur du spectromètre, etc... De plus, la spectrométrie classique est l'un des moyens d'étude de l'infra-rouge lointain des moins avantageux au point de vue énergétique ; en effet, un seul élément $d\nu$ du spectre est utilisé à un moment donné. Par contre, l'interférométrie avec analyse de FOURIER peut être considérée comme une des meilleures méthodes d'investigation. Elle ne pourra pourtant se développer parfaitement que lorsque la spectrométrie aura fait quelques progrès. Chaque amélioration des techniques concernant les sources et les récepteurs trouvant évidemment directement leur application en interférométrie.

Une fois le spectromètre construit, les seules variables, qui puissent faire croître la qualité des enregistrements, sont la transmission de l'appareil, l'émission de la source et le rendement du récepteur.

Nous pensons être arrivés à définir un système de filtres tel qu'il ne semble pas qu'il faille attendre de très gros progrès dans l'amélioration du coefficient de transmission de l'appareil.

Nous étudierons dans la deuxième partie le problème des sources : global et arc à vapeur de mercure ; il est fort possible qu'on trouve une source lumineuse encore plus brillante dans

(*) P. DELORME et A. HADNI, *C.R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 1299.

l'infra-rouge lointain. J. LECOMTE a récemment attiré l'attention sur l'intérêt des sources d'infra-rouge sélectives [57]. D'autres procédés ont été proposés [35]. Rappelons les recherches de LEBEDER et GLOYOLEWA ARKADIEWA. Des auteurs japonais [50] ont récemment étudié l'émission due à l'effet SMITH PURCELL, dont KASTLER avait préconisé l'emploi dès 1954. L'intensité des radiations émises varie comme l'inverse de la puissance quatrième du pas du réseau ; ce procédé perd donc une partie de son intérêt dans l'infra-rouge très lointain. Citons enfin les dernières découvertes (laser entre autres) qui peuvent laisser espérer des solutions très intéressantes.

Diverses recherches permettant une amélioration du rapport signal/bruit de fond des récepteurs thermiques sont en cours au laboratoire.

Rappelons que certains auteurs ont proposé des montages spectroscopiques où l'énergie est mieux utilisée, notamment par l'emploi de fentes très larges et de fentes élémentaires fictives très fines donnant une bonne limite de résolution. GOLAY a expérimenté [31] différents systèmes de ce type et a rencontré certaines difficultés. Plus récemment, GIRARD a proposé un montage qui donne satisfaction dans le visible [30]. Il serait intéressant de l'appliquer à l'infra-rouge lointain.

Pour notre part, nous avons essayé d'obtenir une source et un récepteur sélectifs utilisables dans l'infra-rouge très lointain. Nous allons voir dans la deuxième partie de ce travail les nombreux avantages qu'ils peuvent présenter.

DEUXIÈME PARTIE

Nouvelle conception
d'une Source et d'un Récepteur

Nous nous sommes rendus compte dans la première partie des difficultés que le manque d'énergie utile soulevait pour le spectroscopiste. Nous nous sommes efforcés de découvrir une source et un récepteur présentant des caractéristiques telles que le rapport signal sur bruit finalement obtenu soit augmenté.

Nous sommes arrivés à obtenir une source dont la répartition spectrale de l'émission est variable, ainsi qu'un récepteur sensible uniquement dans certaines bandes de fréquence et ceci au choix de l'expérimentateur. Cette sélectivité de la source et du récepteur permet, nous le verrons, de modifier considérablement le problème du filtrage et des résultats très encourageants ont été obtenus. Pour permettre une comparaison, nous traiterons en premier lieu, dans chacun des chapitres de cette partie, des conditions habituelles d'expérimentation afin de mieux dégager les avantages des nouveaux générateurs et récepteurs d'énergie mis au point. Nous verrons, d'autre part, diverses applications de ceux-ci notamment, l'étude des plasmas et de composés gazeux rares. Ces études se rattachant d'ailleurs directement à la troisième partie de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

LES SOURCES

Sources classiques

L'utilisation des grandes fentes sur notre spectromètre impose une certaine dimension aux sources que l'on désire utiliser. De différents types, leur émission dans l'infra-rouge lointain met en œuvre des effets uniquement thermiques ou comporte un certain pourcentage parfois important de luminescence. Nous avons particulièrement étudié le global et différents brûleurs à vapeur de mercure haute pression.

Le Global.

Le global est un bâtonnet de carbure de silicium maintenu par deux électrodes en argent. Une enveloppe à circulation d'eau refroidit ces électrodes et empêche le rayonnement de l'énergie dans toutes les directions, énergie qui, après plusieurs réflexions sur l'enceinte, peut venir perturber l'enregistrement des spectres. L'émission de cette source purement thermique est cependant trop faible pour être utilisée au-delà de 150 microns.

Pour les longueurs d'onde supérieures, il est nécessaire d'employer les brûleurs à vapeur de mercure haute pression à enveloppe de silice fondue.

Les arcs à vapeur de mercure haute pression.

Le mécanisme d'émission en grandes longueurs d'onde de ces arcs est encore assez mal défini [60 - 78]. On s'accorde cependant à y voir deux émissions distinctes, celle de l'arc lui-même et celle de l'enveloppe de silice fondue portée à haute température ; celle-ci rayonne comme un corps gris, elle émet donc fortement dans l'infra-rouge proche [20].

Nous avons pratiquement utilisé deux brûleurs, l'un H P K 125 PHILIPS donne un arc de quelques millimètres de largeur, l'autre U A 2 (GÉNÉRAL ELECTRIC) est légèrement plus important.

Il est intéressant de connaître la répartition spectrale de l'énergie de tels brûleurs. Les caractéristiques de la spectrométrie ne permettent pas une étude directe. On mesure en effet le flux $\Phi = T E B_{\lambda} d\lambda$, d'où $B_{\lambda} = \frac{d\Phi}{2 T E b \cos \theta d\theta}$; b étant le pas du réseau disperser, le pouvoir réflecteur de celui-ci varie fortement ainsi que la transmission des filtres. Il est cependant possible d'avoir une idée de la répartition de cette énergie en laissant le réseau disperser immobile en des positions successivement repérées $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$. Les pas des différents réseaux dispersers étant multiples les uns des autres si l'on change de réseau le pouvoir réflecteur pour $\theta = \theta_n$ sera le même.

Il suffira alors de connaître exactement le coefficient de transmission des filtres pour les longueurs d'onde correspondantes. Celui-ci peut-être obtenu approximativement en doublant tous les filtres et en enregistrant l'énergie transmise. On obtient ainsi toute une série de graphiques donnant l'allure générale de l'émission pour des longueurs d'onde.

λ_1	$2 \lambda_1$	$3 \lambda_1$	$4 \lambda_1$
λ_2	$2 \lambda_2$	$3 \lambda_2$	$4 \lambda_2$ *
»	»	»	»
»	»	»	»
λ_n	$2 \lambda_n$	$3 \lambda_n$	$4 \lambda_n$

Seules les mesures d'une même ligne sont comparables, les unités des colonnes étant arbitraires.

Cette méthode n'est applicable que sur un spectromètre dont l'atmosphère est desséchée par pompage, seul procédé garantissant une reproductibilité certaine [44].

Nouvelle alimentation de l'arc à vapeur de mercure

Les conditions particulières de la spectroscopie infra-rouge font, nous l'avons dit, que l'on reçoit simultanément toutes les longueurs d'onde sous-multiples de celle que l'on désire étudier.

Si nous appelons respectivement $L_{A_{\lambda}}$ et $L_{E_{\lambda}}$ l'émission de l'arc et de l'enveloppe pour la longueur d'onde λ , l'on recevra sur le récepteur :

$$(L_{A_{\lambda}} + L_{E_{\lambda}}) + (L_{A_{\lambda/2}} + L_{E_{\lambda/2}}) + \dots + (L_{A_{\lambda/n}} + L_{E_{\lambda/n}})$$

et l'on doit expérimentalement éliminer tous les termes en λ/n pour $n > 1$. Les filtres utilisés ont une transmission K_{λ} , $K_{\lambda/2}$... $K_{\lambda/n}$ pour ces différentes longueurs d'onde et le rapport lumière parasite sur lumière utile doit être inférieur ou égal à une certaine limite γ %.

$$\frac{K_{\lambda/2} (L_{A_{\lambda/2}} + L_{E_{\lambda/2}}) + \dots + K_{\lambda/n} (L_{A_{\lambda/n}} + L_{E_{\lambda/n}})}{K_{\lambda} (L_{A_{\lambda}} + L_{E_{\lambda}})} \leq \gamma \%$$

Les conditions expérimentales des systèmes de filtres font, qu'en première approximation, on peut prendre :

$$K_{\lambda/2} = K_{\lambda/3} = \dots = K_{\lambda/n}$$

$$K_{\lambda/n} \sum_{n=2}^{n=\infty} (L_{A_{\lambda/n}} + L_{E_{\lambda/n}}) / K_{\lambda} (L_{A_{\lambda}} + L_{E_{\lambda}}) \leq \gamma \%$$

S'il était possible d'éliminer l'émission de l'enveloppe, on obtiendrait de même.

$$K'_{\lambda/n} \sum_{n=2}^{n=\infty} L_{A_{\lambda/n}} / K'_{\lambda} L_{A_{\lambda}} \leq \gamma \%$$

$$\frac{K_{\lambda/n} \sum_{n=2}^{n=\infty} (L_{A_{\lambda/n}} + L_{E_{\lambda/n}})}{K_{\lambda} (L_{A_{\lambda}} + L_{E_{\lambda}})} = \frac{K'_{\lambda/n} \sum_{n=2}^{n=\infty} L_{A_{\lambda/n}}}{K'_{\lambda} L_{A_{\lambda}}}$$

En première approximation, négligeons $L_{E_{\lambda}}$

$$\frac{K_{\lambda/n} \sum_{n=2}^{n=\infty} (L_{A_{\lambda/n}} + L_{E_{\lambda/n}})}{K'_{\lambda} L_{A_{\lambda}}} = \frac{K'_{\lambda/n} \sum_{n=2}^{n=\infty} L_{A_{\lambda/n}}}{K'_{\lambda} L_{A_{\lambda}}}$$

comme $L_{A_{\lambda/n}} + L_{E_{\lambda/n}} > L_{A_{\lambda}}$, il faut pour vérifier l'égalité que

$$\frac{K_{\lambda/n}}{K_{\lambda}} < \frac{K'_{\lambda/n}}{K'_{\lambda}} \quad (5)$$

ce qui revient à dire que si on désire une même transmission de la lumière utile, un filtrage moins sévère sera suffisant dans le second cas. Comme généralement $K'_{\lambda/n}$ et K'_{λ} sont directement liés, on peut espérer obtenir une meilleure transmission des longueurs d'onde étudiées (l'inégalité (5) est encore vérifiée dans ce cas).

L'émission de l'arc est fortement modulée à 100 éclats par seconde lorsque le brûleur est normalement alimenté à partir du secteur 50 hertz. Un courant résiduel subsiste cependant, le temps de désionisation relativement long ne permettant pas une extinction complète. La technique des récepteurs actuellement en service fait que ceux-ci ne sont pas assez sensibles à cette fréquence pour permettre une étude directe. Il est donc nécessaire de remoduler cette énergie par un procédé mécanique à une fréquence de l'ordre de 10 cycles/seconde. Cette surmodulation fait perdre de l'énergie et de plus dans ce cas qui correspond à l'utilisation classique, on ne peut séparer l'émission de l'arc de celle de l'enveloppe du brûleur. Nous avons pensé alimenter l'arc avec un courant de plus faible fréquence.

Nous avons construit un générateur de signaux rectangulaires (fig. 18). Un pont hexaphasé de diodes silicium fournit un courant continu sous 300 volts alimentant le brûleur. Dans le circuit est intercalée une série de tubes de puissance montés en parallèle. Ces tubes sont bloqués ou débloqués par une tension appliquée sur leur grille de commande. Cette tension provient de bascules bistables à transistors qui divisent la fréquence du secteur 50 Hz par des multiples de deux. Ces pentodes fonctionnent donc comme un interrupteur qui coupe ou établit le courant principal. On peut faire varier l'amplitude maximum I des impulsions rectangulaires

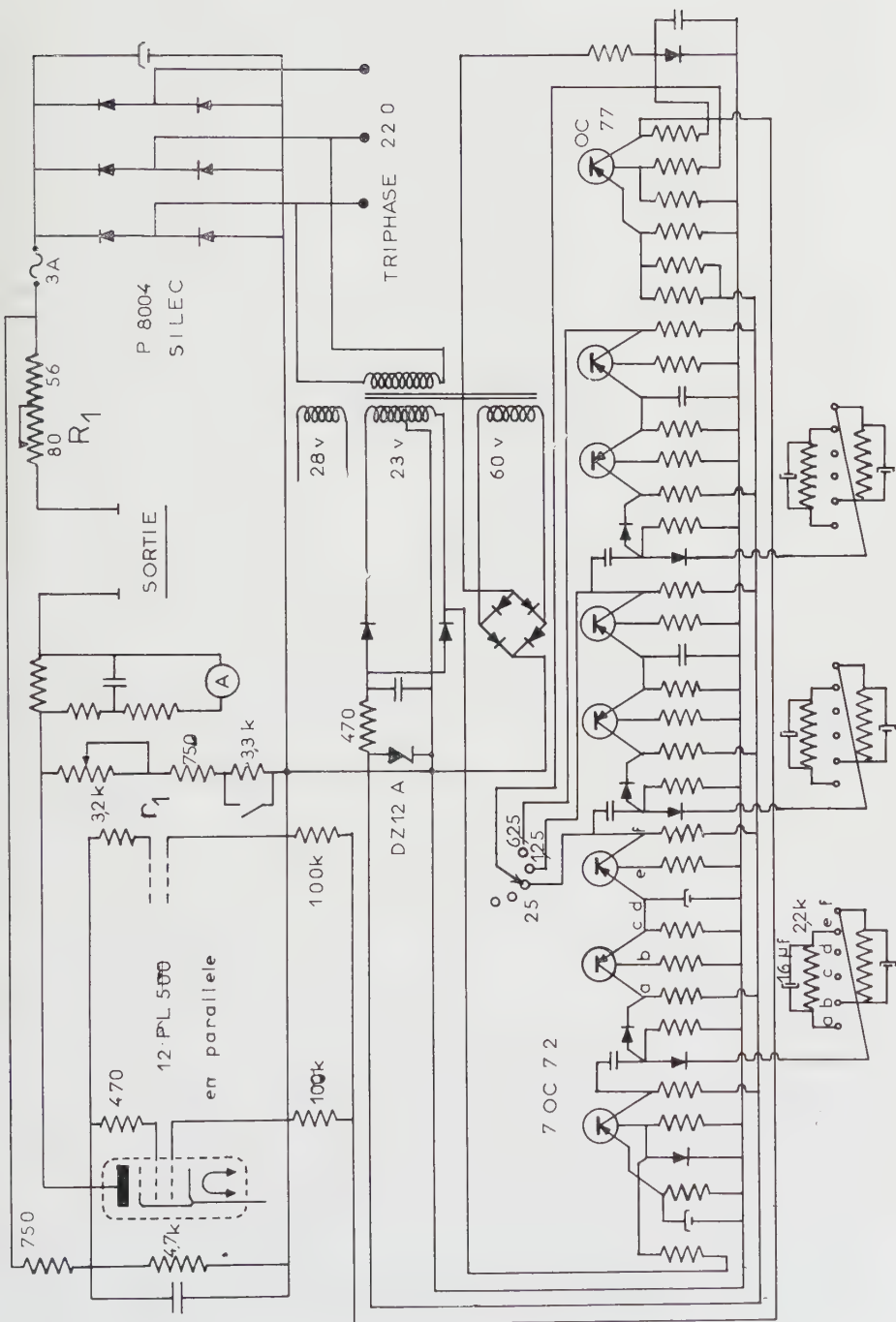


FIG. 18

en modifiant la résistance série R_1 . L'amplitude i du minimum est réglable par la résistance r_1 . Ce courant i , relativement faible, maintient une ionisation permanente dans la lampe même lorsque les tubes de puissance sont bloqués, il empêche l'extinction complète de l'arc et permet sa modulation en intensité malgré une pression de vapeur qui dépasse souvent une atmosphère. En effet, il y a suffisamment de mercure dans la lampe pour que la pression maximum de la vapeur soit atteinte.

Lorsqu'on augmente la résistance r_1 , le courant d'entretien diminue, l'arc s'éteint pour une certaine valeur de l'intensité I_c et se rallume au bout de quelques minutes. Il n'est possible d'éviter ce désamorçage que par un refroidissement auxiliaire convenablement dosé (turbine à air réglable par un rhéostat). il est ainsi possible d'établir l'intensité $I_c + \epsilon$ (ϵ étant le plus petit possible).

Principe des mesures.

Cette réalisation permet, à priori, de réaliser deux types de mesures :

1°) Détermination du pourcentage relatif de l'émission de l'arc et de l'enveloppe dans l'émission totale pour différents domaines de longueurs d'onde ;

2°) Comparaison pratique de l'utilisation des deux techniques pour l'étude spectrométrique.

a) *Emission de l'Arc :*

Les nécessités de l'amplification des très petites quantités d'énergie entraînent l'utilisation d'une détection de phase. Le signal rectangulaire de référence peut être donné par deux procédés. On peut utiliser un modulateur mécanique classique occultant un signal reçu par une photodiode à une fréquence égale à celle de la source, mais *non situé sur le faisceau infra-rouge étudié*. Le déphasage peut être produit mécaniquement.

Une autre méthode consiste à placer une cellule photoélectrique directement sur le flux alternatif émis par l'arc. La cellule est rapidement saturée et l'on obtient ainsi une tension sensiblement rectangulaire. Le déphasage introduit dans le circuit du récepteur ne pourra être compensé que par un déphasage électronique dans le circuit de la modulation.

Soit H_{λ} le pouvoir absorbant de l'enveloppe du brûleur. Nous mesurerons donc uniquement l'émission de l'arc (12,5 cycles), c'est-à-dire avec les notations utilisées précédemment :

$$L_{A_{\lambda}} \cdot H_{\lambda}$$

b) *Emission de l'Arc et de l'Enveloppe :*

Cette mesure se fera par la méthode classique : modulation du faisceau émis par la source à l'aide d'un système mécanique, il faudra simplement synchroniser cette surmodulation à celle de l'arc.

Dans ce cas, on mesure :

$$L_{A_{\lambda}} \cdot H_{\lambda} + L_{E_{\lambda}}$$

En fait $L_{E_{\lambda}}$ ne représente pas toute l'émission de l'enveloppe. La température de la paroi interne de l'enceinte est supérieure à celle de la face externe, elle émet donc plus, mais les rayons émis doivent traverser toute l'épaisseur du quartz et sont donc en partie absorbés. Nous négligerons cet effet.

Ces deux mesures donnent par différence $L_{E_{\lambda}}$ émission de l'enveloppe. En utilisant la loi de KIRCHOFF, E_{λ} étant le pouvoir émissif du corps noir à la même température que l'enceinte pour la longueur d'onde.

$$L_{A_{\lambda}} = \frac{E_{\lambda} (L_{A_{\lambda}} H_{\lambda})}{L_{E_{\lambda}}}$$

Luminance du brûleur à 12,5 hertz [20].

Les essais de luminance ont été faits avec un brûleur Philips H P K 125 entre 50 et 600 microns. Nous avons tracé les courbes représentatives du rapport de l'énergie reçue lorsque le brûleur est alimenté en 12,5 hertz à celle mesurée dans les conditions normales d'utilisation. Ce rapport est donc égal à :

$$\frac{T L_{A_{\lambda}} 12,5}{T L_{A_{\lambda}} 100 + L_{E_{\lambda}}} \quad T \text{ étant la transmission de l'enveloppe.}$$

$L_{A_{\lambda 12,5}}$ et $L_{A_{\lambda 100}}$ étant les luminances de l'arc aux fréquences d'alimentation 12,5 hertz rectangulaire et 50 hertz sinusoïdal, $L_{e_{\lambda}}$ celle de l'enveloppe. On voit sur la figure 19 que la luminance apparente $L' = T L_{A_{\lambda 12,5}}$ dépend fortement des conditions de fonctionnement de l'arc. Nous avons fait varier successivement chacun des paramètres de cette alimentation.

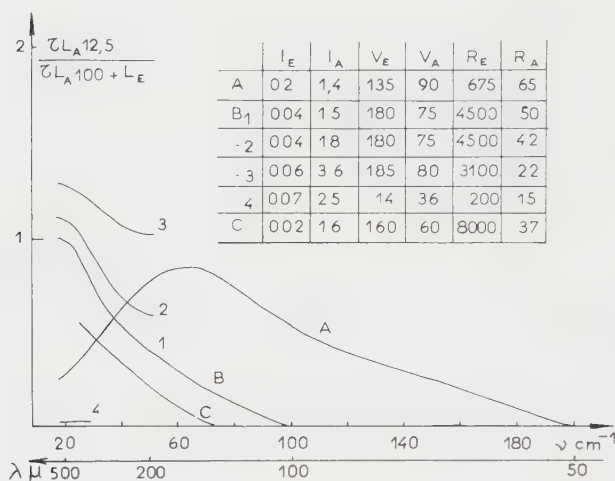


FIG. 19

Si on maintient sensiblement constante l'amplitude I des impulsions, mais que l'on diminue l'intensité résiduelle i , il faut, nous l'avons vu, refroidir l'arc, c'est-à-dire diminuer légèrement la pression de la vapeur et la stabiliser à une valeur voisine du maximum. Les courbes (A), (B), (C) correspondent à des valeurs de plus en plus faibles de i ($i = 0,2 - 0,04 - 0,02$ ampère). On constate deux modifications du spectre de luminance apparente :

a) Le seuil d'émission apparente se déplace vers l'infra-rouge lointain lorsque i diminue. Le déplacement est très important et correspond à plusieurs octaves. Avec un arc très refroidi, la lampe n'émet rien au-dessous de 500 microns ;

b) Le maximum d'émission apparente se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde et semble augmenter. On voit que, dans les conditions normales, c'est-à-dire sans refroidissement auxiliaire par air pulsé (courbe A), le maximum est net et se situe vers 180

microns. Les courbes B et C ne présentent pas de maximum, mais leur émission apparente croît fortement quand on se déplace dans l'infra-rouge plus lointain. Si on travaille avec une intensité résiduelle sensiblement constante, mais qu'on augmente l'amplitude I , la luminance augmente dans des proportions variables avec l'intensité résiduelle utilisée. Pour $I_E = 0,2$ ampère (courbe A) si I_A passe de 1,4 à 1,8 ampère, les variations d'émission sont inférieures à 10 % et même plus petites que l'incertitude dans certains domaines de longueur d'onde. Par contre pour $I_E = 0,04$ ampère (courbe B) (1 - 2 - 3), la luminance augmente fortement avec I_A .

Les courbes de la figure 20 correspondent à un brûleur ayant déjà fonctionné pendant plusieurs centaines d'heures, contrairement aux précédentes obtenues avec un brûleur quasiment neuf. On voit sur cette figure que le maximum de la luminance apparente peut être déplacé de 150 à 350 μ . Les unités portées en ordonnée

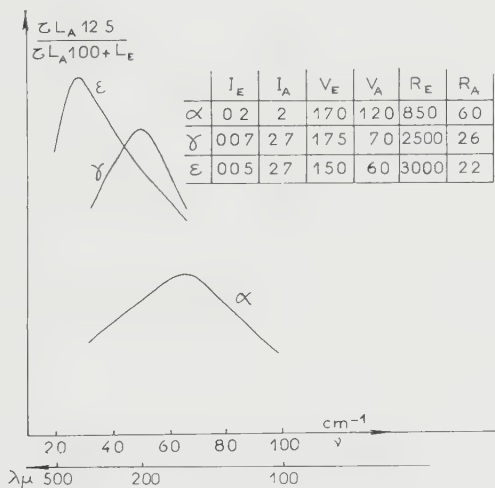


FIG. 20

sont différentes pour chacune de ces courbes ; en effet, nous l'avons vu, le réglage précis de la phase est encore imparfait et, à priori, on ne peut assurer qu'il était le même dans chaque expérience. Les courbes γ et ϵ ne peuvent être obtenues que grâce à un refroidissement auxiliaire. Nous voyons donc que le seuil d'émission et le maximum de luminance apparente sont à l'entière disposition de l'expérimentateur, ce qui permet, nous le verrons, d'intéressantes applications à la spectroscopie.

Essai d'interprétation théorique [20].

Pour connaître exactement la luminance de l'arc, il faudrait pouvoir comparer le brûleur directement à un corps noir dont l'émission est connue. Des mesures récentes de PLYLER donnent les émissions relatives d'un arc alimenté en continu et d'un global [72]. Nous n'avons pas voulu utiliser ces résultats pour élaborer nos courbes, l'émission infra-rouge lointain variant fortement avec l'arc utilisé. Il nous faudra donc refaire ces mesures directement sur notre spectromètre ; elles ne présentent cependant que peu l'intérêt, car elles seront très imprécises, l'émission du global étant très faible au-delà de 200 microns.

Nous nous sommes contentés de corriger la luminance apparente de l'arc en la multipliant par un facteur correspondant à l'absorption de l'enveloppe de silice, nous avons utilisé nos mesures concernant une lame de 1 mm, mais étudiée à température ordinaire.

La figure 21 donne les luminances corrigées correspondant aux différentes expériences précédentes.

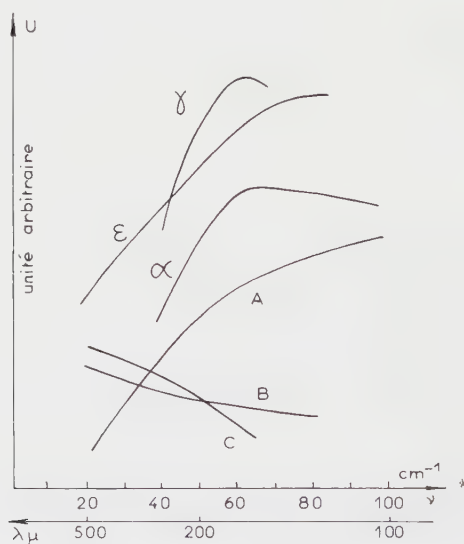


FIG. 21

On voit qu'à partir d'une certaine fréquence ν_c , la luminance diminue rapidement du côté des basses fréquences. Par contre, du côté des hautes fréquences, il y a un palier, voire même une légère

diminution. Ceci pour les courbes, A, α , ε et γ . Au contraire, le cas des courbes B et C est plus particulier, il semble que ν_c soit rejetée du côté des très basses fréquences ; plus la longueur d'onde croît, plus l'émission augmente. Si on compare les courbes expérimentales aux courbes théoriques donnant le rayonnement de freinage [3] d'un plasma calculé à partir de la théorie macroscopique, l'analogie est assez frappante : ν_c serait la fréquence de plasma ν_p . Les courbes A et ε correspondraient donc à une fréquence de collision ν voisine de ω_p et la courbe γ à un rapport $\frac{\nu}{\omega_p}$ inférieur à 1.

Pour la décharge considérée, le rayonnement de freinage provient principalement des collisions entre électrons et atomes et on montre que :

$$d P(\omega) = 3,9 \cdot 10^{-62} A N_e N_a T^{3/2} d\omega \text{ watt/m}^3$$

N_a étant la concentration en atomes, N_e celle en électrons, T la température des électrons, A peut être pris voisin de l'unité. Dans les périodes d'obscurité, les électrons se refroidissent et cette émission diminue très vite, plus précisément comme $T^{3/2}$. Les collisions entre électrons et ions peuvent alors jouer un rôle plus important dans l'émission totale. On montre alors que :

$$d P(\omega) = 1,09 \cdot 10^{-51} N_e N_i Z^2 T^{1/2} G d\omega \text{ watt/m}^3$$

N_i étant la concentration en ions et G dépendant de la fréquence et de la température.

L'intégration donne :

$$P = 1,6 \cdot 10^{-40} N_e N_i Z^2 T^{1/2} \text{ watt/m}^3$$

On voit que P varie comme $T^{1/2}$, de telle sorte que, pour de faibles excitations, ce terme pourrait devenir prépondérant.

Bien entendu, d'autres processus d'émission sont possibles dans un plasma : émission cyclotronique et oscillations coopératives à la fréquence caractéristique de plasma. L'émission de cyclotron

$$\text{a la pulsation } \omega_b = \frac{e B}{m} \text{ et varie de zéro à } \omega_{b \max} = \frac{e B_{\max}}{m}$$

$$\text{or } B_{\max} = \mu_0 \frac{I}{2 \pi R_0}$$

Avec $I = 2,7$ ampères et $R_0 = 1,5$ mm, on trouve $\omega_{b \max} = 2.000 \text{ rad/sec}$ et la puissance rayonnée s'écrit :

$$P = 5,3 \cdot 10^{-32} N B^2 T \text{ watt/m}^3$$

En ce qui concerne les oscillations de plasma, il s'agirait d'émissions intempestives de courte durée et nous le négligerons ici. Si la fréquence ν_c correspond bien à la fréquence de plasma, on peut en déduire la densité électronique [10], elle est ici de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} , c'est un plasma dense. Si l'on examine à l'oscillographe cathodique à deux voies, les variations de V et I en fonction du temps, on se rend compte que V et I gardent une valeur sensiblement constante pendant la plus grande partie de chaque demie période. Ceci peut correspondre à une sorte d'état d'équilibre et on peut en conclure qu'il se forme autant d'ions qu'il n'en disparaît et que la source considérée comme récepteur de courant ne possède pas de force contre électromotrice. Au contraire, au début et à la fin de chaque demie période (fig. 22), apparaissent respectivement une force électromotrice et une force contre électromotrice, forces correspondant sans doute à l'ionisation du gaz et à la recombinaison en atomes neutres. Dans les périodes de stabilité, on peut se permettre d'écrire la loi d'OHM sous sa forme la plus simple $V = RI$ et évaluer ainsi la résistance électrique du plasma dans ses périodes d'éclat et d'obscurité. Les figures 19 et 20 donnent ces renseignements, la résistance est évidemment plus faible lorsque le brûleur est allumé. D'autre part, on remarque que le déplacement du maximum de luminance vers les grandes longueurs d'onde correspond à des plasmas de plus en plus conducteurs pendant les périodes d'éclat et de plus en plus résistants pendant les périodes d'obscurité.

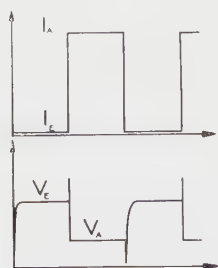


FIG. 22

La spectrométrie infra-rouge doit permettre par cette voie d'obtenir des renseignements nombreux sur la physique des plasmas, nous n'avons fait que démontrer son intérêt, d'autres recherches s'imposent.

APPLICATION PRATIQUE A LA SPECTROMETRIE

La possibilité d'éliminer de l'émission du brûleur toute celle correspondant au corps gris formé par l'enveloppe de silice devait, nous l'avons vu, permettre une amélioration des systèmes de filtrage. Au vu des résultats précédents, on peut s'attendre, étant donné la facilité avec laquelle il est possible de déplacer seuil et maximum d'émission apparente, à des améliorations encore plus intéressantes. Une étude rapide a été faite pour montrer qu'effectivement la méthode est susceptible d'application pratique. La figure 23 donne deux enregistrements de spectres A et B obtenus respectivement

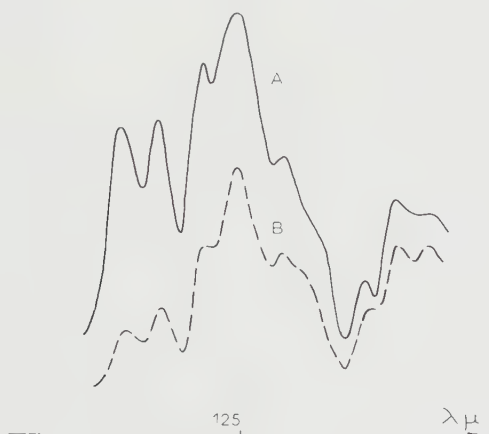


FIG. 23

avec une source alimentée en tension rectangulaire 12,5 cycles (conditions A) et en alternatif sinusoïdal. Les filtres sont différents, mais les tests de pureté de l'énergie sont équivalents. On voit qu'il y a trois fois plus d'énergie disponible en début de spectre, le gain est moins sensible en fin de spectre.

En utilisant les conditions d'alimentation B₁, le gain réalisé entre 350 et 800 microns est supérieur à 50 %. Nous pensons qu'en choisissant soigneusement les conditions d'alimentation du brûleur, il sera possible d'obtenir au minimum dans tout le domaine un signal deux à trois fois plus important que celui correspondant à l'alimentation classique.

Remarquons également le gain de place qu'entraîne la suppression du modulateur dans un spectromètre de « poche ». Les montages optiques sont plus accessibles et on peut plus facilement prévoir l'emplacement de cuves à gaz ou à liquides.

Cette méthode peut également permettre de faire un vide secondaire dans toute l'enceinte du spectromètre, avantage appréciable pour les études à basse température [14].

CHAPITRE II

AMELIORATION DU RECEPTEUR NON SÉLECTIF

La qualité d'un enregistrement est, nous l'avons vu, fonction du rapport signal sur bruit ; pour l'améliorer, il est donc possible soit d'augmenter le signal, soit de diminuer le bruit. Il faut que, pour une certaine énergie radiante incidente, le signal soit maximum. Nous nous contenterons d'étudier ici l'amélioration du signal dans le cas particulier d'un détecteur de GOLAY [32]. La cellule d'un récepteur pneumatique non sélectif est constituée d'une petite chambre remplie d'Argon et contenant deux membranes métallisées très fines ($0,01 \mu$). La première dite membrane réceptrice absorbe l'énergie rayonnante s'échauffe et dilate le gaz ; celui-ci gonfle plus ou moins la deuxième membrane. Un système adéquat détecte ses variations. La fragilité de cet appareil commercial fabriqué à l'étranger nous a amené à envisager pouvoir entreprendre, si besoin était, sa réparation. Nous avons fabriqué de telles membranes et étudié leurs propriétés dans tout l'infra-rouge. Ceci nous a permis de sélectionner celles correspondant exactement à nos besoins dans l'infra-rouge lointain. Remarquons, qu'en fait, nous poursuivions un but double, désirant obtenir également une lame semi-transparente dans l'infra-rouge lointain destinée à un interfomètres de MICHELSON à analyse de FOURIER [44].

A) MEMBRANE RECEPTRICE

WOLTERSDORFF a montré que l'absorption d'une lame métallique mince est maximum lorsqu'il y a 25 % de la lumière réfléchie,

25 % de lumière transmise et donc que 50 % de l'énergie est absorbée [89].

La méthode la plus simple pour obtenir une couche présentant ces propriétés étant d'utiliser un évaporateur thermique sous vide (10^{-5} Torr). Ce type d'appareil a été décrit de multiples fois ces dernières années. Nous ne reviendrons pas sur les problèmes techniques posés par cette expérimentation [79 - 59].

Les propriétés optiques des couches minces obtenues sont fonction, indépendamment de la masse de métal déposée, d'un très grand nombre de paramètres : nature et température du support, vitesse de vaporisation, température du creuset, pression à l'intérieur de l'enceinte, nature du métal vaporisé pour n'en citer que quelques-uns. Les résultats présentés ne sont donc valables que dans la limite de définition des différents paramètres que nous nous sommes fixés. Etant donné le but pratique que nous nous proposons, cette restriction a peu d'importance.

Nous avons étudié des lames d'aluminium [41] sur support de polythène ($e = 100 \mu$) et de collodion ($e = 0,01 \mu$). L'épaisseur des couches a été calculée à titre indicatif à partir de la quantité de métal vaporisé, il est, bien entendu, que ce n'est là qu'un simple moyen de classification. Il serait en effet plus exact de parler de masse déposée par centimètre carré.

La figure 24 donne la transmission de ces lames dans l'infrarouge proche (entre 1 et 15μ). La figure 25, la transmission et la réflexion de certaines d'entre elles dans l'infrarouge lointain.

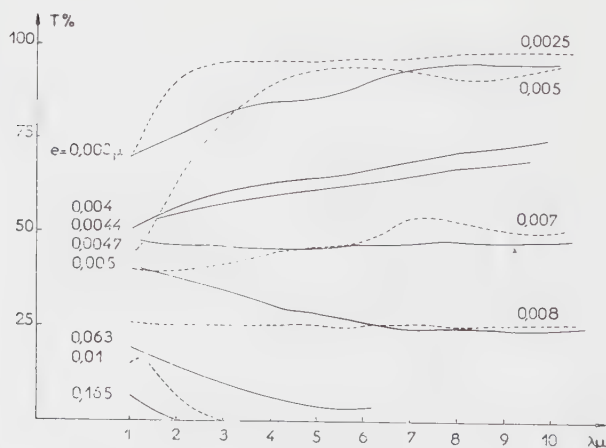


FIG. 24

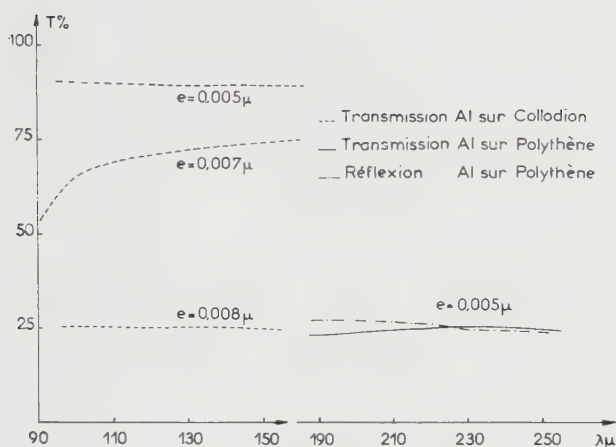


FIG. 25

Métallisation d'aluminium sur support de Polyéthylène.

Ces enregistrements ont été faits quelques minutes après la métallisation avec un spectromètre pour l'infra-rouge proche (1 à 15 μ) (fig. 24, trait plein). L'allure générale des courbes obtenues est caractéristique. Une certaine couche présente une transmission pratiquement constante d'environ 50 % quelle que soit la longueur d'onde incidente. Les couches transmettant plus de 50 % pour une longueur d'onde de 1 μ deviennent de plus en plus transparentes lorsque la longueur d'onde incidente croît. Le phénomène inverse se produit pour les lames minces absorbant plus de 50 % en début de spectre, leur transmission diminue.

Remarquons qu'il n'existe qu'une très faible différence de masse de métal déposé par centimètre carré entre les couches correspondant à ces différents types de courbes.

Les utilisations prévues pour ces membranes nous ont fait étudier leur vieillissement. En effet, pendant les premières quarante-huit heures, la transmission des couches minces métalliques varie fortement, puis tend à se stabiliser. Cette augmentation de transmission est, pour les couches épaisses, proportionnellement plus importante lorsque la longueur d'onde croît. Cette augmentation n'est cependant pas continue (fig. 26). Le vieillissement permet d'obtenir des lames transmettant plus de 50 % à 1 μ et qui, cependant, voient leur transmission diminuer lorsqu'on décrit le spectre.

Nous avons, d'autre part, mis en évidence un vieillissement artificiel consécutif à l'exposition de la couche mince aux rayons ultra-violets d'un brûleur à vapeur de mercure haute pression. Ce vieillissement provoqué peut être très important et il peut se superposer en partie au vieillissement naturel même si celui-ci a déjà eu lieu. *Une exposition au rayonnement U . V plus ou moins longue permet à volonté d'augmenter la transmission dans un domaine assez large.*

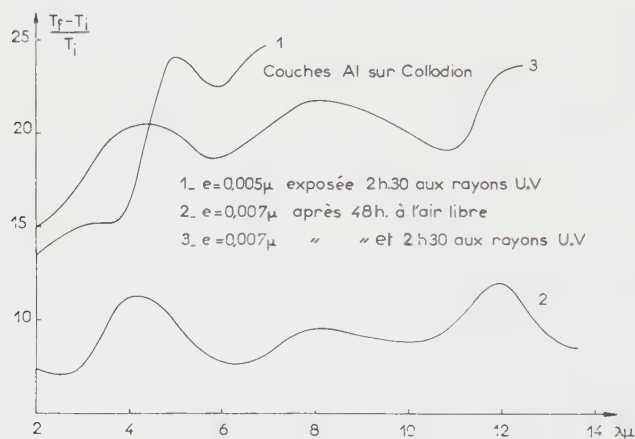


FIG. 26

Métallisation d'aluminium sur Collodion.

Pour une même masse déposée théoriquement par centimètre carré, la transmission de ces couches est supérieure à celles déposées sur support de polyéthylène (fig. 24, trait pointillé). L'allure générale des courbes de transmission entre 1 et 15 μ est la même que précédemment, mais cependant la couche mince pour laquelle la transmission est à peu près constante dans la limite du spectre ne transmet que 25 %. Le vieillissement spontané est inférieur à celui observé avec une couche déposée sur polythène, mais l'exposition aux rayons U . V donne lieu à un phénomène aussi important que précédemment.

Notons que ces deux séries de métallisation mettent bien en évidence le rôle de la nature du support et aussi de la qualité de sa surface.

Etude dans l'infra-rouge lointain.

Plusieurs de ces lames ont été étudiées (fig. 25) dans l'infra-rouge lointain entre 80 et 300 μ . Leur transmission varie peu dans ce domaine de longueur d'onde.

Notons cependant la diminution de transmission de la couche d'épaisseur 0,007 μ en-dessous de 95 μ . Cette même couche présentait également des irrégularités dans l'infra-rouge proche.

La couche métallique, dont la transmission est voisine de 25 % dans les petites longueurs d'onde, conserve ce pourcentage dans l'infra-rouge lointain. L'étude par réflexion de cette même couche donne un pourcentage du même ordre. L'absorption est alors maximum. Cette couche est donc la mieux adaptée pour servir de membrane réceptrice dans un récepteur pneumatique non sélectif. Mais le vieillissement va changer les propriétés de cette lame, il faudra donc en fabriquer une plus absorbante et l'amener à une transmission de 25 % par le vieillissement spontané ou artificiel.

Notons qu'une telle lame peut présenter des propriétés d'absorption sélective ; l'absorption pouvant être plus faible dans les petites longueurs d'onde.

B) MEMBRANE REFLECHISSANTE

Cette membrane doit, tout en étant la plus réfléchissante possible, conserver assez d'élasticité pour suivre les mouvements de la masse de gaz. On a choisi l'antimoine comme métal à vaporiser.

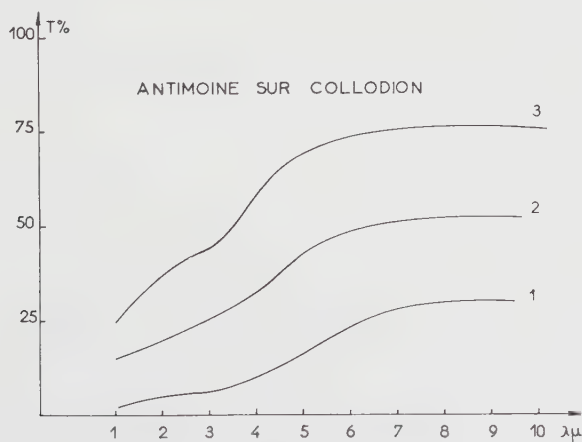


FIG. 27

Métallisation d'antimoine sur Collodion.

Les courbes correspondant à la transmission de lames d'antimoine sont tout à fait différentes de celles obtenues avec l'aluminium (fig. 27). Quelle que soit l'épaisseur, leur transmission augmente avec la longueur d'onde.

CZERNY avait déjà observé que l'antimoine réfléchit bien dans le visible et mal dans l'infra-rouge et il attribue cette différence au fait que l'antimoine est un mauvais conducteur [7].

C) EXAMEN CRITIQUE DES COURBES OBTENUES

Les courbes correspondant aux couches d'antimoine, mauvais conducteur, ont une allure caractéristique, on peut trouver une similitude entre celle-ci et les courbes obtenues avec les métallisations d'aluminium les moins épaisses, donc de faible conductibilité. L'augmentation de l'épaisseur entraînant une amélioration de celle-ci, l'allure des courbes change, la transmission diminue lorsque la longueur d'onde croît. Les notions actuelles sur les structures des lames minces sont en bon accord avec ces observations [21]. J. P. DAVID [15] a étudié un modèle théorique structural de couche métallique granulaire très mince et il a déterminé les champs réfléchis et transmis par la couche recevant sous incidence normale une onde électromagnétique. En effet, la microscopie électronique le prouve, les couches métalliques minces ne sont pas continues et sont constituées de petits îlots métalliques de dimensions analogues en épaisseur et largeur. En supposant ces cristallites ellipsoïdaux de révolution et assez éloignés les uns des autres pour négliger leurs interactions, DAVID a déterminé les amplitudes des champs réfléchis α_R et transmis β_T .

$$\alpha_R = (1 - \tau) r - \frac{j\pi}{\varepsilon_0 \lambda} (1 + r) \int G(f) \cdot P(f) df$$

$$\beta_T = (1 - \tau) (1 + r) - \frac{j\pi}{\varepsilon_0 \lambda} (1 + r) \int G(f) \cdot P(f) df$$

α_R et β_T sont proportionnelles aux coefficients de réflexion et de transmission. $P(f)$ est une fonction du paramètre constante diélectrique $\varepsilon_1 = \nu_\infty - j\chi_\infty$ (ν_∞ et χ_∞ étant les constantes optiques du métal à l'état massif) et de la variable f qui, elle-même, est fonction du rapport b/a des axes des cristallites

supposés ellipsoïdaux. $G(f)$ représente la distribution statistique des cristallites, τ la surface occupée par le métal sur le support étudié d'indice r . Le premier terme de ces expressions représente la contribution du support et la seconde celle des cristallites, celle-ci comportant un facteur $\frac{1}{\lambda}$. Dans le visible, les résultats numériques de DAVID recourent ses valeurs expérimentales, l'expression du facteur de transmission croît avec la longueur d'onde incidente λ . Ce résultat correspond bien à l'effet que nous avons observé dans l'infra-rouge pour les couches les moins épaisses.

CHAPITRE III

DETECTEUR PNEUMATIQUE SELECTIF

EXAMEN THEORIQUE

L'utilisation de la dilatation d'un gaz à la mesure de rayonnement a été découverte à la fin du XIX^e siècle par différents chercheurs, BELL [4], TYNDALL [84] et ROENTGEN [77] notamment. Ce phénomène a été depuis étudié avec plus de précision, en 1938, par VEINGEROV [86]. Il a notamment été couramment employé dans les analyseurs polychromatiques de gaz (CO). Nous l'avons appliqué avec bonheur à la spectrométrie infra-rouge ; nous verrons en fin de chapitre quels sont les nombreux avantages du procédé.

Nous avons construit un récepteur sélectif dérivé du détecteur de GOLAY ; comme celui-ci, il peut être divisé en deux parties : la cavité réceptrice et le système détecteur. Dans le cas du récepteur sélectif, la cavité recevant l'énergie incidente ne contient pas de membrane semi-métallisée absorbante, mais elle est remplie d'un gaz qui absorbe plus ou moins cette énergie pour chacune de ses fréquences propres d'absorption. La température du gaz et donc la pression vont varier périodiquement avec le flux lumineux modulé reçu ; ces deux variables dépendent évidemment des échanges d'énergie entre le gaz et les parois de la cavité. Comme dans le récepteur de GOLAY, le fond de celle-ci est en partie constitué par une membrane flexible dont on étudiera les déplacements (fig. 28).

La limite de sensibilité du récepteur va donc dépendre essentiellement du bruit du gaz contenu dans la chambre réceptrice. Il doit également exister une relation entre la réponse du détecteur et sa rapidité. Notons que les principales caractéristiques de la cavité, bruit, constante de temps, réponse en fonction de la fréquence d'illumination ne peuvent être étudiées qu'indirectement, le système de détection pouvant jouer un rôle important. L'utilisation d'un système optique classique présente l'avantage sur d'autres procédés (condensateur ONERA) de permettre d'atteindre plus facilement les propriétés de la cavité.

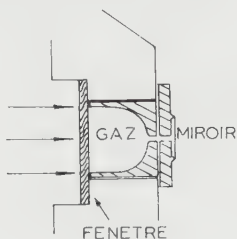


FIG. 28

Limite de sensibilité théorique.

Nous allons calculer la limite de sensibilité d'un tel récepteur. Pour fixer les idées, on peut supposer que la cavité est un petit cylindre limité à l'avant par une fenêtre transparente. Si une certaine émission de chaleur périodique prend naissance dans ce cylindre, il va en résulter une variation alternative de la température. Si l'on suppose que la chaleur est émise instantanément dans les mêmes conditions en chaque point du cylindre, la température variera uniformément au moment de l'émission.

On définit la limite de sensibilité, ΔQ comme étant l'amplitude de la variation périodique de la puissance thermique libérée dans la cavité qui produit des variations de température de même importance que celles provenant des fluctuations du bruit [66].

La conduction de la masse de gaz vers les parois étant égale à G et la capacité thermique de la masse de gaz chauffé représentée par C , si on illumine le récepteur à la fréquence de modulation ω , l'amplitude des variations de température δT sera égale à [66] :

$$\delta T = \frac{\Delta Q}{|G + i \omega C|} \quad (6)$$

Nous avons supposé que les pertes par rayonnement étaient négligeables et que seules, les pertes par conduction, étaient importantes.

La conductibilité G peut être donnée [68] approximativement par une formule simple :

$$G = \frac{5}{3} \cdot \frac{\lambda_0 S^2}{V}$$

λ_0 étant la conductibilité thermique du gaz ou du mélange de gaz étudié, V le volume de la cavité et S la surface totale des parois, fenêtre comprise.

GOLAY a donné l'expression du carré moyen des fluctuations de température dans une cavité.

$$\overline{\delta T^2} = 4 k T^2 R^* \Delta f$$

en fonction de la température absolue T , de la bande de fréquence Δf , k constante de BOLTZMANN et R^* impédance thermique du circuit analogue correspondant à la capacité calorifique C et la conductibilité G connectées en parallèle.

$$R^* = \frac{G}{G^2 + C^2 \omega^2} \quad (7)$$

Des équations précédentes, on tire :

$$\Delta Q = \sqrt{\overline{\delta T^2} (G^2 + C^2 \omega^2)}$$

soit :

$$\Delta Q = \sqrt{\frac{20}{3} k T^2 \lambda_0 \frac{S^2}{V}}$$

On peut obtenir numériquement l'ordre de grandeur de cette sensibilité. Pour une cavité constituée d'un petit cylindre de longueur égale à son rayon r , suivi d'un hémisphère, on obtient : r étant égal à 0,15 cm. $T = 300^\circ \text{ K}$, $\lambda_0 \text{ NH}_3 = 0,0001 \text{ 198 cal/}(\text{sec}) (\text{cm}^2) (\text{°C/cm})$ et en prenant $\Delta f = 1 \text{ c. p. s.}$

$$\Delta Q = T S \sqrt{\frac{20}{3} \frac{k \lambda_0}{V}} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ watt}$$

Possibilité d'améliorer cette limite de sensibilité.

a) L'expression de ΔQ dépend directement de la température et elle peut s'écrire :

$$\Delta Q = \alpha T \sqrt{\lambda_0}$$

pour une cavité déterminée. En général λ_0 croît légèrement lorsque la température diminue ; il y aura cependant avantage pour améliorer la sensibilité du récepteur de travailler à basse température.

b) La nature du gaz étudié entraîne une variation de λ_0 , mais pour la majorité des composés organiques à la température ambiante, les valeurs de la conductibilité ne diffèrent guère que d'un facteur 2 ou 3.

c) Rôle du rapport $\beta = \left(\frac{S^2}{V} \right)^{1/2}$

	β^2	V
Hémisphère	13,5 πr	$\frac{2}{3} \pi r^3$
Cylindre $l = r$	16 πr	πr^3
Cylindre $l = 2 r$	18 πr	$2 \pi r^3$
Cylindre + Hémisphère ..	15 πr	$\frac{5}{3} \pi r^3$

En spectrométrie infra-rouge, pour la majorité des appareils en service, r est défini et compris entre 1 et 2 millimètres. La nécessité d'obtenir une absorption maximum nous fait préférer la quatrième solution qui allie une valeur de β assez faible et un volume de gaz important.

On peut améliorer encore la sensibilité de ce récepteur en jouant sur la longueur du cylindre :

$$\beta^2 = \frac{S^2}{V} = \frac{(3r + 2l)^2}{r(1 + \frac{2}{3}r)}$$

Pour r donné, β est minimum pour $l = 0,35 r$.

Absorption maximum de la couche gazeuse.

Nous n'avons d'ailleurs considéré comme pouvant limiter la sensibilité du récepteur que les fluctuations de température à l'intérieur du gaz. Différents autres bruits peuvent éventuellement

avoir une certaine importance ; citons les bruits électriques à l'entrée de l'amplificateur, les vibrations mécaniques et les fluctuations du flux incident.

La valeur de la sensibilité précédemment obtenue suppose évidemment que toute l'énergie incidente a été transformée en chaleur. Ce n'est généralement pas le cas, on écrira donc :

$$\Delta Q_0 = K T_{\lambda}^{-1} A_{\lambda}^{-1} \Delta Q$$

K étant un coefficient numérique, T_{λ} la transmission de la fenêtre pour la longueur d'onde λ et A_{λ} le coefficient d'absorption de la masse gazeuse. Notons qu'en grossière approximation, on peut supposer que la sensibilité d'un récepteur non sélectif aura une valeur analogue :

$$\Delta Q'_0 = K' T_{\lambda}^{-1} A_{\lambda}^{-1} \Delta Q'_1$$

A'_{λ} étant le coefficient d'absorption de la membrane semi-métallisée recevant le rayonnement. On peut, à priori, penser que la sensibilité aux basses fréquences de modulation d'un récepteur non sélectif sera supérieure à celle d'un détecteur sélectif, la membrane métallisée absorbant théoriquement au minimum 50 % de l'énergie incidente. Au contraire, l'absorption du gaz varie avec la nature de la bande d'absorption.

L'absorption d'une radiation dans une couche gazeuse à l'intérieur d'un certain intervalle de fréquence ν et $\nu + d\nu$ ($d\nu$ petit) est définie par la loi de LAMBERT-BEER, $K(\nu)$ étant le coefficient d'absorption du gaz.

$$I_{\nu} d\nu = I_{0\nu} e^{-K(\nu) c l} d\nu$$

$I_{0\nu}$ étant l'intensité du rayonnement incident supposé perpendiculaire à l'échantillon gazeux et I_{ν} l'intensité de ce rayonnement après la traversée de la couche. La concentration du gaz absorbant étant égale à C, et l l'épaisseur de la couche mesurée dans les conditions normales de température et de pression.

On définit l'absorption A d'un faisceau incident $I_{0\nu}$:

$$A = I_{0\nu} \int (1 - e^{-K(\nu) c l}) d\nu$$

les bornes de l'intégrale dépendant de la bande d'absorption envisagée.

Comme nous n'utilisons que de très petites quantités de gaz, on peut développer l'exponentielle :

$$A = I_{0\nu} \int c l K(\nu) d\nu = I_{0\nu} c l \int K(\nu) d\nu$$

L'absorption est donc directement liée au coefficient d'absorption $K(\nu)$ et au produit de la concentration par l'épaisseur de la couche. Pour l'augmenter, il suffira de faire varier la pression du gaz à l'intérieur de la cavité. Nous avons vu qu'il existe une relation entre le rayon et la longueur de la cavité et on ne pourra donc guère augmenter celle-ci. Mais il est possible de tourner cette difficulté en métallisant la partie arrière de la cavité, les radiations non absorbées se réfléchissent sur cette paroi et traversent à nouveau la couche gazeuse. L'absorption est alors doublée.

Remarquons que, pour un détecteur non sélectif, ce procédé ne présente que peu d'intérêt, en effet 25 % de l'énergie est transmise par la lame métallisée et 12,5 % seulement peuvent donc être réabsorbés après réflexion.

Réponse en fonction de la fréquence de modulation.

La limite de sensibilité est également donnée par :

$$\Delta Q = \sqrt{4 k T^2} G$$

Seule une variation de G peut entraîner une diminution ΔQ . Certains auteurs [68] ont donné pour la diminution de la sensibilité en fonction de la fréquence de modulation une proportionnalité à la racine quatrième de cette fréquence. Cette variation est lente et il semble qu'elle ne puisse s'appliquer qu'aux très grandes vitesses d'obturation du faisceau incident.

Essayons de voir ce qui se passe exactement au cours d'une période de modulation. A l'ouverture, l'énergie est absorbée par le gaz ; nous verrons dans quelles conditions au paragraphe suivant, il y a échauffement et, dès ce moment, perte de calories par les parois. Au bout d'un certain temps, on peut considérer qu'un équilibre est atteint, toute l'énergie absorbée est évacuée au fur et à mesure par les parois. La pression à l'intérieur de la cavité est maximum et le petit miroir en collodion est gonflé. Si, à ce moment, la pale du modulateur coupe le flux incident, la température va progressivement décroître pour, au bout d'un temps égal au précédent, atteindre sa valeur initiale : celle des parois. Pour

pouvoir améliorer ce processus, on se trouve devant une double difficulté. Pendant la période d'illumination, il y aurait avantage à avoir des parois peu conductrices pour permettre une élévation plus importante de la pression et, par contre, en période d'obscurité, il faudrait une élimination rapide des calories pour permettre une modulation à grande vitesse. Diverses solutions ont été proposées pour pallier à cet inconvénient [83].

Que va-t-il se passer si l'on augmente la fréquence de modulation. Cette variation aura un double effet, elle agira à la fois sur le signal et sur le bruit et la diminution du rapport signal/bruit sera moins rapide que celle du signal. En effet, si aux basses fréquences de modulation le bruit du récepteur est essentiellement déterminé par le bruit de température de la chambre ; aux grandes vitesses d'occlusion, ce bruit sera moins sensible et le bruit de grenaille pourra être prépondérant, le bruit total diminuera donc.

En ce qui concerne le signal, il n'est pas possible de supposer que son établissement se fasse dans les mêmes conditions lorsque la fréquence de modulation varie fortement. Il faut donc nécessairement que le coefficient G varie comme il a été dit précédemment. Supposons que ce signal s'établisse exponentiellement. Le filtre, situé à la sortie de l'amplificateur à détection de phase utilisé, est en fait un intégrateur et on mesurera un signal proportionnel à la surface comprise entre l'axe des abscisses et l'exponentielle. Le signal aux grandes fréquences de modulation serait donc inversement proportionnel à celles-ci.

La décroissance expérimentale est beaucoup moins rapide et cela prouve bien qu'en fait le coefficient G va varier.

Effet parasite.

Utilisé comme détecteur dans un spectromètre, un tel récepteur reçoit successivement divers domaines étroits de fréquence, la masse gazeuse ne réagissant qu'à certaines de ces longueurs d'onde. Cependant, l'énergie contenue dans les fréquences non utilisées peut échauffer les parois de la cavité ; ces parois émettent comme un corps gris à basse température, c'est-à-dire avec un maximum dans l'infra-rouge moyen et ces petites longueurs d'onde peuvent exciter des bandes de vibrations situées dans cette région du spectre. On obtient un fond continu d'énergie qui peut perturber les spectres. Nous pensons pouvoir cependant négliger cet effet.

Etude plus générale.

Dans cette première approximation, nous avons négligé toutes les pertes autres que celles par conduction. Examinons le cas plus général d'une cavité cylindrique de section droite A , de longueur h , à parois latérales isolantes à la température T_0 et dont seul le fond est métallique. La face avant de la cavité est fermée par une fenêtre supposée à la fois isolante et totalement transparente au rayonnement quelque soit sa longueur d'onde. Nous allons considérer à la fois les pertes par rayonnement et par conduction. Un faisceau *monochromatique*, provenant d'une source de luminance L_{λ^s} , tombe sur le récepteur sous un angle solide $d\Omega$. Le gaz contenu dans la cavité et supposé absorbant pour cette fréquence s'échauffe. Si on admet en grossière approximation que ce gaz est parfait, son énergie interne ne dépend que de sa température. C_v étant la chaleur spécifique à volume constant et ρ la masse volumique de ce gaz, nous pouvons écrire la variation de l'énergie interne d'une tranche de gaz d'épaisseur dx pendant un temps dt et provenant d'une élévation de température $d\theta$ sous la forme :

$$dU = \rho C_v A dx \frac{d\theta}{dt} dt$$

Cette tranche de gaz a absorbé une certaine énergie provenant du rayonnement incident ; on suppose cette énergie absorbée instantanément.

$$dW_1 = \frac{\alpha L_{\lambda^s} A d\Omega dx dt}{h}$$

α étant un coefficient de proportionnalité, toute l'énergie incidente n'étant généralement pas entièrement absorbée. La transformation de cette énergie en chaleur se fera suivant des lois spéciales. Cette couche gazeuse une fois échauffée, la conductivité va lui faire perdre une certaine quantité d'énergie :

$$dW_2 = \lambda_0 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} A dt dx$$

λ_0 étant le coefficient de conductivité entre la couche gazeuse et son entourage.

Pendant que la couche de gaz absorbe une certaine énergie provenant de la source, l'espace environnant à la température T_0 rayonne sur cette couche :

$$dW_3 = 2\pi L_{\lambda_{T_0}} A dt d\lambda dx$$

La couche gazeuse rayonne également une fois à la température θ :

$$dW_4 = 2 \pi L_{\lambda\theta} A dt d\lambda dx$$

En faisant le bilan des énergies reçues et perdues par la couche, on obtient :

$$\begin{aligned} & \alpha L_{\lambda^s} A \frac{d\Omega}{h} dt dx + 2 \pi L_{\lambda_{T_0}} A dt d\lambda dx \\ &= \varphi C_v A \frac{d\theta}{dt} dt dx + \lambda_0 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} A dt dx \\ & \quad + 2 \pi L_{\lambda\theta} A d\lambda dt dx \end{aligned}$$

En supprimant ces termes communs et en prenant la luminance L_{λ} en première approximation égale à $\frac{c k \theta}{\lambda^4}$ k étant la constante de Boltzmann. On obtient une équation de la forme

$$\lambda_0 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \varphi C_v \frac{\partial \theta}{\partial t} + \beta \theta = \frac{\alpha L_{\lambda^s} d\Omega}{h}$$

Cette équation aux dérivés partielles est de la forme :

$$A = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + B \frac{\partial \theta}{\partial t} + C \theta = D$$

En cherchant une solution de la forme $\theta = f(x) \cdot g(t)$ pour l'équation sans second membre et en y ajoutant une solution particulière pour obtenir la solution générale, on obtient :

$$\theta = \left[\alpha \sin \sqrt{\frac{C-\Lambda}{A}} x + \beta \cos \sqrt{\frac{C-\Lambda}{A}} x \right] \gamma e^{-\frac{\Lambda t}{B}} + \frac{D}{C}$$

avec la condition :

$$\frac{C - \Lambda}{A} > 0$$

L'établissement de la température dans la cavité n'est donc pas instantanée comme nous l'avions supposé. L'approximation nous semble cependant suffisante pour permettre de se rendre compte de l'influence des principaux paramètres de ce type de récepteur.

REALISATION D'UN RECEPTEUR

Contrôle des divers éléments.

Après métallisation, les membranes de mesure en collodion sont testées : un dispositif spécial les fait se gonfler légèrement, on observe à la loupe les éventuelles cassures. Après cette première sélection, un vieillissement à l'abri des poussières suivi d'un nouveau test avant emploi permet d'éliminer les plus fragiles. Le déchet est très important. Les différentes parties métalliques du détecteur, nettoyées par un solvant organique, sont assemblées à l'aide de pinces brucelles, un grand soin doit être apporté à cette opération.

Le remplissage des récepteurs sélectifs.

Nous avons utilisé deux méthodes : l'une rapide, mais présentant de nombreux inconvénients, l'autre beaucoup plus lente permettant de n'utiliser que de petites quantités de matière et de fixer la pression à l'intérieur du récepteur.

Remplissage au caisson.

Il suffit d'assembler les différentes pièces du récepteur à l'intérieur d'une boîte à gants contenant le gaz à étudier. L'atmosphère du caisson est chassée par déplacement, une circulation du gaz étant établie à travers une série de colonnes à dessécher. Le caisson contient d'ailleurs lui-même plusieurs coupelles desséchantes. Lorsqu'il apparaît que celui-ci ne renferme plus que le gaz désiré, on isole le système ; une certaine surpression peut être obtenue assez facilement. Cette méthode permet un remplissage rapide, mais nécessite d'assez grandes quantités de gaz ; on la réservera donc à l'étude de gaz courants. Elle exige, d'autre part, une certaine technique manuelle de la part de l'expérimentateur, la manipulation de très petites pièces à l'intérieur du caisson n'étant pas très aisée. On ne peut de plus définir la pression interne du récepteur qu'avec une assez grande approximation. Nous l'avons cependant utilisée avec succès dans de nombreux cas.

Remplissage par l'intermédiaire du vide.

Cette deuxième méthode est rigoureuse, mais présente plus de difficultés techniques et demande plus de temps.

On assemble préalablement le récepteur et on fait le vide à l'intérieur par l'intermédiaire d'un capillaire métallique, puis on le remplit avec le gaz à étudier. Mais la nécessité d'avoir constamment une pression approximativement égale de chaque côté de la membrane de mesure entraîne de nombreuses difficultés techniques. Le vide doit se faire très lentement, une microrainure assurant seule la communication entre les deux cavités délimitées par cette membrane. On y arrive par un système de robinets et de pinces limitant l'aspiration de la pompe à palettes. La figure 29 donne le schéma de principe de l'appareil. On effectue successivement les opérations :

1°) Vide dans le circuit P - A - B - D - R - F, les robinets situés sur celui-ci étant à peine ouverts au début de la manipulation. La pression en F repérée par le manomètre à mercure, M ne doit diminuer que de quelques centimètres par heure. On ouvre graduellement tous les robinets pour obtenir un vide complet en R. Toutes ces opérations doivent être faites avec prudence et méthode, la fragilité de la membrane entraînant de nombreux déboires

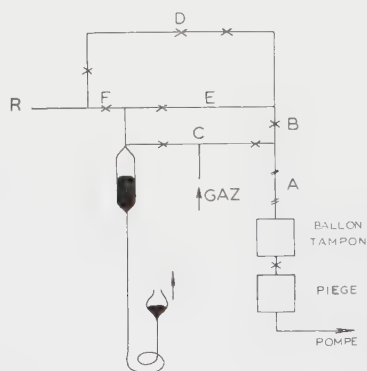


FIG. 29

2°) Le vide dans le circuit P - A - C se fait rapidement sans précautions spéciales.

3°) Par la tubulure centrale C, on introduit au-dessus du mercure du manomètre un certain volume du gaz à étudier sous une pression facilement repérable par lecture directe. On met en communication lente cette masse de gaz et l'intérieur du récepteur. On obtient la pression interne désirée en élevant le réservoir de mercure en contact avec l'atmosphère. Mais toutes ces opérations

doivent être faites lentement, rappelons-le. Il est possible d'espérer cependant pouvoir diminuer cette perte de temps par diverses modifications de la cellule. On termine l'opération en comprimant le capillaire métallique de liaison et on dépose une goutte de soudure à son extrémité après l'avoir sectionné. Il ne reste plus qu'à effectuer le réglage des grilles pour utiliser le récepteur.

Cette méthode présente de nombreux avantages. Toutes les liaisons étant faites en capillaires métalliques ou pyrex, elle ne nécessite qu'un volume de gaz légèrement supérieur au volume interne du récepteur. Ceci est particulièrement avantageux, nous le verrons, pour certaines applications. Ce procédé permet également d'utiliser facilement un mélange de gaz et de régler la pression à l'intérieur du récepteur.

Sensibilité pratique du détecteur sélectif.

Plusieurs détecteurs ont été construits et étudiés au banc d'optique comparativement à un récepteur non sélectif. Une étude quantitative directe est en effet difficile à réaliser, la source utilisée notamment, un global, n'émettant pas comme un corps noir. Cependant, à partir des valeurs de tables numériques donnant l'émission du corps noir affectées de certains coefficients tenant compte de l'absorption des différentes fenêtres pour chaque longueur d'onde, nous avons pu calculer une valeur de la sensibilité rapportée à la bande de détection utilisée. C'est ainsi qu'un récepteur, rempli d'un mélange d'air, gaz carbonique et vapeur d'eau, présente une sensibilité du même ordre que celle d'un détecteur non sélectif de GOLAY qui est donnée voisine de 10^{-11} watts. Par contre, un détecteur rempli d'ammoniac à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique est environ trois à quatre fois moins sensible que le détecteur non sélectif. Mais ces résultats sont liés au réglage du système de détection des mouvements de la membrane de mesure dont le réglage est très délicat et difficilement reproductible. On peut donc espérer obtenir des résultats encore plus intéressants en perfectionnant ces dispositifs et en choisissant rigoureusement les membranes de mesure.

Réponse du récepteur pneumatique sélectif en fonction de la fréquence de modulation.

Cette étude a été faite au banc d'optique comprenant source (global), diaphragmes et récepteur. L'énergie est modulée mécani-

quement Pour éviter la perturbation des mesures par les vibrations mécaniques à grande vitesse, le modulateur est fixé à une paroi indépendante du banc d'optique. Deux moteurs synchrones (600 et 300 t/m) et un système de pales permettent d'obtenir des fréquences d'occultation comprises entre 30 et 1.000 cycles/seconde. Un signal rectangulaire de référence est obtenu grâce à une source auxiliaire de lumière et une photodiode miniature O A P 12. Un réglage précis de la phase se fait mécaniquement par un système à crémaillère. Les signaux obtenus à la sortie du détecteur et du modulateur sont envoyés dans un amplificateur détecteur de phase construit au laboratoire.

L'ensemble électronique.

a) *Amplificateur cathode-follower :*

Ce préamplificateur ou plus exactement cet adaptateur d'impédance se trouve dans la tête même du récepteur de GOLAY commercial. La valeur élevée de la résistance de charge de la cellule à vide [85] entraîne une variation importante de la réponse de l'ensemble en fonction de la fréquence. Pour permettre des mesures plus exactes, nous avons remplacé celle-ci par une résistance plus faible (6,8 M Ω), ce qui élargit la courbe de réponse.

b) *Amplificateur alternatif de gain :*

Cet amplificateur classique à triodes E C C 83 donne un gain maximum de 500.000, un commutateur permet d'obtenir des variations connues de ce gain. La bande passante a été limitée de 3 à 3.000 cycles à 3 décibels. On a obtenu une valeur du rapport $\left| \frac{dG}{df} \right|$ approximativement nulle pour des fréquences comprises entre 10 et 1.000 cycles et le déphasage entre le signal de sortie et d'entrée pour ces fréquences peut être considéré comme nul. Pour obtenir une réponse linéaire de l'amplificateur en amplitude et éviter les effets de distorsion, une importante contre-réaction est appliquée sur chaque élément amplificateur, on peut donc considérer que, pour un signal S et un bruit de parasite N_p à l'entrée, on obtient à la sortie G (S + N_p). Notons que l'amplificateur commercial habituel des récepteurs pneumatiques non sélectifs ne comporte pas cet effet de contre-réaction, ce qui entraîne une dérive du gain dans le temps et des termes supplémentaires à la sortie.

c) *Amplificateur de tensions rectangulaires :*

L'obturation et l'illumination de la photodiode sont telles que cet amplificateur fonctionne par tout ou rien. On obtient à la sortie deux signaux rectangulaires déphasés de 180° . Une préamplification transistorisée permet d'obtenir un signal moins sujet aux parasites entre la cellule et l'amplificateur proprement dit.

d) *Double détection synchrone :*

La partie supérieure de la figure 30 représente une détection simple, les deux triodes du tube ECC 83 sont alternativement bloquées et la tension signal se superpose à la tension rectangulaire pour chaque demie période ; on obtient à la sortie un signal égal à $k_M \overline{M} + k_S \overline{S}$, k_M et k_S étant des coefficients de proportionnalité. Pour que la détection fonctionne dans de bonnes conditions, il faut que M soit de beaucoup supérieur au signal S maximum. Mais dans ce cas, si la tension M prend la valeur $V_M + \Delta V_M$ à la suite d'une perturbation quelconque, les erreurs pour les petites valeurs de S peuvent être très importantes. La double détection synchrone permet d'éviter cet inconvénient (fig. 30). On accouple deux détections simples inversées et on branche le potentiomètre enregistreur entre A et B. La première fournit une tension $V_M + V_S$ et la seconde $V_M - V_S$, l'on mesure $2 V_S$; admettons que V_M subisse une variation ΔV_M ; la différence entre les deux tensions de sortie sera toujours de :

$$V_M + \Delta V_M + V_S - [V_M + \Delta V_M - V_S] = 2 V_S$$

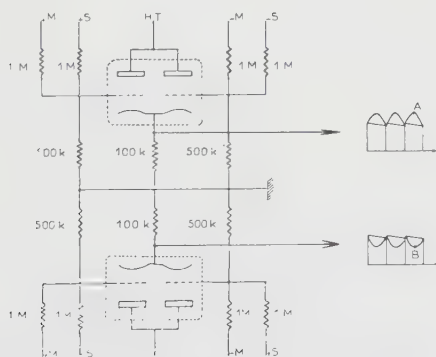


FIG. 30

Le procédé est donc très intéressant quoique des dissymétries dans les caractéristiques des lampes et les différences de valeurs des résistances dans la limite des tolérances commerciales puissent entraîner une légère différence entre les valeurs de V_M pour les deux détections. Nous négligerons cette erreur.

Courbes de réponse expérimentales.

Les mesures ont été faites avec des récepteurs munis de fenêtres en germanium arrêtant environ 50 % de l'énergie incidente, mais qui présentent de larges zones de transmission dans l'infra-rouge proche et lointain. Pour chaque mesure, il faut régler mécaniquement la phase, ce qui peut entraîner une certaine imprécision ; les valeurs indiquées seront donc les moyennes de plusieurs mesures.

Comme nous l'avons fait remarquer au paragraphe précédent, le cablage inclus dans la tête du récepteur entraîne un amortissement important de la réponse en fonction de la fréquence. Nous avons diminué cet amortissement, mais les courbes directement obtenues ont dû être corrigées pour tenir compte de cet effet.

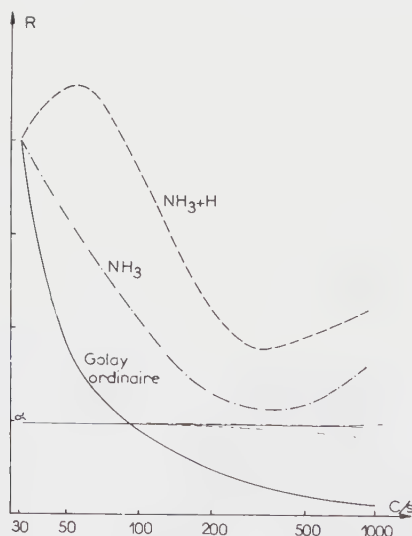


FIG. 31

La figure 31 donne en fonction de la fréquence de modulation le rapport signal/bruit vrai, rapporté arbitrairement à 100 pour une fréquence de 30 cycles/seconde, de trois récepteurs pneumatiques.

ques. La courbe n° 1 correspond à un détecteur de GOLAY classique. La réponse diminue très rapidement lorsque ω croît pour atteindre à 1.000 cycles les 4/100 de sa valeur à 30 cycles. La courbe n° 2 représente cette même variation, mais pour un récepteur sélectif rempli d'ammoniac desséché.

La diminution est beaucoup moins rapide et la réponse devient à peu près constante à partir de 160 cycles et égale à 35 % de celle correspondant à 30 cycles. Si on admet une sensibilité approximativement égale à 30 cycles pour les deux récepteurs sélectif et non sélectif, on voit que le second est, par contre, dix fois plus sensible que le premier lorsqu'on travaille à des fréquences de 1.000 cycles.

La troisième courbe, la plus intéressante, correspond à un récepteur rempli pour moitié d'ammoniac et d'hydrogène ; l'allure générale de la courbe est assez différente des précédentes, elle présente un maximum, peu marqué, il est vrai, pour $\omega = 60$ cycles, puis une réponse de l'ordre de 50 % s'établit à partir de 200 cycles.

PRINCIPALES APPLICATIONS DU DETECTEUR PNEUMATIQUE SELECTIF

Ces applications ne se limitent pas au domaine infra-rouge lointain, mais peuvent s'étendre à tout le spectre. Nous ne les avons pas toutes réalisées et nous ne citerons que le principe de certaines d'entre elles. Notons que les dimensions de la cavité peuvent être différentes de celles du récepteur que nous avons utilisé.

Utilisation en Spectrométrie.

a) ETUDE DE SPECTRES DE GAZ.

Une fois la cavité d'un détecteur pneumatique remplie d'un certain gaz, il est possible d'obtenir son spectre d'absorption dans un très grand domaine spectral en montant ce détecteur sur différents spectromètres. A condition toutefois que le coefficient de transmission de la fenêtre reste voisin de sa valeur maximum. C'est ainsi que nous avons enregistré dans l'infra-rouge lointain

les spectres de rotation de la vapeur d'eau et de l'ammoniac (fig. 32 et 33). L'originalité de l'étude de ces spectres réside uniquement dans la manière de les obtenir. En effet, le spectre de rotation pur de l'ammoniac est bien connu depuis plusieurs années [82].

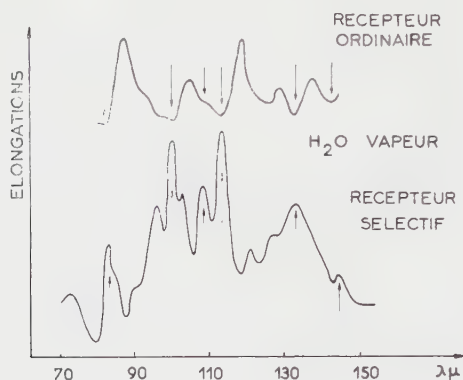


FIG. 32

La molécule se comporte comme un rotateur symétrique, les raies de rotation étant dédoublées par effet tunnel. De plus, la distorsion due à la force centrifuge agit sur les niveaux de rotation et une structure apparaît pour les valeurs élevées de J . La largeur $2a$ du doublet dépend, elle aussi, de J et de K , nombre quantique correspondant au moment angulaire autour de l'axe de symétrie et pour les petites valeurs de J . La largeur des raies est supérieure à leur écartement et on ne pourra donc les séparer. On observera donc uniquement le doublet (fig. 33).

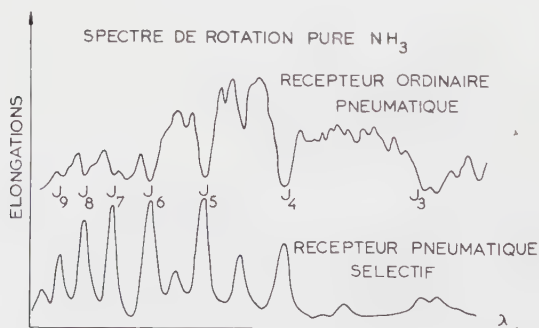


FIG. 33

Comme le remarque J. LECOMTE, la dispersion des spectrographes actuels reste insuffisante pour séparer toutes les composantes à l'intérieur d'une même bande. La limite de résolution devant être inférieur à $0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande de rotation $J = 15 \rightarrow 16$, située à 310 cm^{-1} [36].

Nous l'avons vu, actuellement la qualité des spectromètres est limitée par le manque d'énergie. La sélectivité de notre récepteur doit permettre l'utilisation de système de filtres beaucoup moins rigoureux qu'en spectrométrie classique (récepteur non sélectif + cuve à gaz) et donc une amélioration importante du facteur de transmission de l'appareil, c'est-à-dire un gain d'énergie ou de résolution. Dans le cas précis de l'amomniac et des molécules semblables, la valeur de l'équidistance des raies ôte une certaine partie de son intérêt à cette méthode. Il est cependant possible de penser que ce procédé d'investigation rendra de grands services. L'utilisation d'une détection sélective est encore plus intéressante dans le cas de gaz existant en très petites quantités (gaz d'origine biologique) où dont la manipulation est particulièrement dangereuse (gaz radioactifs, toxiques généraux, etc...). Remarquons que le fait de ne pas utiliser de cuve à gaz classique permet d'éviter les pertes d'énergie inévitables dans la traversée des deux fenêtres limitant cette cuve. Il est également possible de travailler à différentes pressions.

b) ETALONNAGE DE SPECTROMÈTRE.

Cette première utilisation trouve également son application dans l'étalonnage des spectromètres. Il suffit pour cela de remplir un récepteur avec un mélange de gaz bien choisis donnant des raies fines caractéristiques. On obtient ainsi un étalon précis, rapide et sûr qui permet le contrôle des mesures mécaniques ou optiques.

c) DÉTECTEUR RAPIDE SÉLECTIF.

Cette application peut être envisagée de différentes façons :

1°) *Utilisation à la place d'un détecteur non sélectif.*

Nous avons vu que la limite de sensibilité des détecteurs pneumatiques sélectifs et non sélectifs est assez voisine ; le léger désavantage absolu constaté pour les sélectifs peut être largement compensé par d'autres caractéristiques. C'est ainsi que l'acétonitrile étudié dans la troisième partie de ce travail présente un spectre de rotation assez intense dans l'infra-rouge très lointain entre 250

et 800 μ , spectre impossible à résoudre dans l'état actuel de la technique. Les autres vibrations de ce composé sont situées dans l'infra-rouge proche. Un détecteur rempli de ce gaz ne sera sensible qu'au-delà de 250 μ ; on peut donc éliminer du trajet optique tous les filtres destinés à absorber les longueurs d'onde comprises entre 20 et 250 μ .

On l'utilisera comme un récepteur ordinaire, sa réponse variera d'ailleurs avec la fréquence incidente, ce qui n'est pas très gênant.

On peut notablement augmenter la rapidité d'un tel récepteur en y incorporant de l'hydrogène.

2°) *Utilisation de la sélectivité du détecteur.*

La réception des signaux LASER dans de bonnes conditions nécessite des détecteurs très sélectifs : les récepteurs pneumatiques sélectifs peuvent constituer une solution. Une étude systématique des spectres de gaz dans l'infra-rouge est nécessaire pour permettre un certain choix de fréquences de réception.

Utilisation pratiques.

DÉTECTION DES GAZ.

a) *Disséminés dans l'atmosphère* (gaz de combat, grisou, atmosphère d'usine, etc...).

Le principe de cette méthode peut s'appliquer à de nombreux cas particuliers.

Le récepteur est rempli avec le gaz G que l'on désire détecter. Une source d'infra-rouge auxiliaire plus ou moins puissante est située à une certaine distance (pouvant être assez importante), on obtient un signal à la sortie du détecteur.

Si entre la source et celui-ci, l'atmosphère le gaz G, ce signal diminuera proportionnellement à la concentration de ce gaz dans l'atmosphère.

Cette méthode permet ainsi l'identification instantanée de la présence d'un gaz nocif et simultanément une mesure quantitative.

b) *Contrôle de pureté d'un composé gazeux.*

Dans le même ordre d'idée, il est facile d'imaginer le contrôle de pureté d'un composé gazeux quelconque. Tout gaz indésirable,

entraînera une diminution du signal détecté. Ce procédé présente l'avantage sur les méthodes chimiques d'être continu et simple et sur les procédés spectroscopiques de ne nécessiter qu'une installation peu onéreuse.

On peut également détecter ainsi une émission sélective quelconque et il est possible d'imaginer d'autres applications basées sur ces mêmes principes, nous n'en parlerons pas.

Mesure de temps de relaxation.

En modifiant quelque peu les cavités utilisées, il peut, semble-t-il, être possible de mesurer les temps de relaxation des molécules gazeuses.

Rappelons d'abord très brièvement les causes des phénomènes de relaxation [22]. L'expérience a prouvé qu'on ne pouvait appliquer avec succès aux molécules polyatomiques la théorie cinétique des gaz.

On a été conduit ainsi à considérer en plus de l'énergie de translation des énergies de vibration et de rotation. Ces diverses énergies ne dépendent que de la température et pour une certaine valeur statistique moyenne des énergies de translation d'un gaz en équilibre, il n'y a qu'une valeur statistique moyenne des énergies de rotation et de vibration. Une variation de température de la masse gazeuse provient d'une variation de son énergie de translation et donc d'une nouvelle répartition statistique de l'énergie. L'échange entre les degrés de liberté a lieu au cours des chocs entre les molécules et le gaz revient à l'équilibre. Mais il faut un certain temps pour cela, l'énergie de rotation s'équilibrant d'ailleurs beaucoup plus vite que l'énergie de vibration. On définit τ comme étant le temps de relaxation.

Si Z est le nombre de chocs que doit subir en moyenne une molécule pour qu'un quantum d'énergie soit perdu et que t_c est le temps moyen entre deux collisions :

$$\tau = Z t_c$$

et donc :

$$\tau = \frac{\text{nombre de chocs nécessaires}}{\text{nombre de chocs par unité de temps}}$$

Diverses méthodes permettent d'obtenir l'ordre de grandeur de ces temps de relaxation [22 - 81]. Le détecteur sélectif peut, semble-t-il, apporter également une solution.

Que se passe-t-il lorsqu'un rayonnement infra-rouge modulé tombe sur une cellule contenant un gaz ayant des degrés de liberté de vibration optiquement actifs. L'absorption des radiations excite l'énergie de vibration qui se transmet peu à peu à l'énergie de translation. Cette énergie de translation varie en fonction de la fréquence de modulation. COTTREL [12] considère que l'énergie de translation dépend de la concentration moyenne des molécules excitées, concentration variant directement avec la fréquence de modulation. A partir des coefficients d'EINSTEIN d'absorption et d'émission induite et du coefficient d'émission spontanée dans le cas d'un gaz possédant seulement deux états énergétiques i et j , on peut faire le bilan d'une période d'éclairement et d'une période d'obscurité, chacune de celles-ci étant prise comme unité de temps. On obtient ainsi la valeur moyenne $\overline{n_i}$ des molécules dans un état j sous la forme :

$$\overline{n_i} = \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta} (1 + \lambda)$$

étant une fonction de la fréquence de modulation. Cette quantité est reliée à la variation de l'énergie de translation $\frac{dE_{Tr}}{dt}$ qui peut être mesurée expérimentalement à partir de l'augmentation de la pression à l'intérieur de la cavité.

$$\frac{1}{h\nu} \cdot \frac{dE_{Tr}}{dt} = -f_{ij} N + (f_{ij} + f_{ji}) \overline{n_i}$$

f_{ji} étant un coefficient directement relié au temps de relaxation c'est-à-dire, nous l'avons vu, au rapport du nombre de chocs nécessaires au nombre de chocs par unité de temps.

Ces mesures permettraient donc d'obtenir le temps de relaxation de différentes molécules gazeuses pour des bandes d'absorption de différentes origines, vibration, vibration-rotation, rotation libre, etc... situées dans l'infra-rouge proche et lointain. *

TROISIÈME PARTIE

Spectres d'absorption
entre 60 microns et 1,5 millimètres
de cristaux organiques,
de molécules polaires
et d'halogénures alcalins

Les résultats originaux, que nous présentons dans les différents chapitres de cette troisième partie, concernent trois problèmes importants choisis parmi nos différents résultats. Respectivement : les vibrations externes dans les cristaux organiques mises en évidence pour la première fois par leur spectre d'absorption sur notre appareil dès 1959 ; l'étude de différentes molécules polaires à l'état liquide et gazeux et enfin le problème de l'eau adsorbée sur les halogénures alcalins. Un dernier chapitre rappellera les références des principaux autres résultats obtenus sur notre spectromètre.

Nous commencerons par rappeler rapidement la technique d'étude et de préparation des différents échantillons. Il est, en effet, très important de posséder, comme dans l'infra-rouge proche, une bonne technique expérimentale. L'obtention d'enregistrement de qualité est à ce prix.

Il est cependant évident que l'on se heurte encore constamment à des difficultés techniques et expérimentales limitant la qualité et la précision des enregistrements obtenus. Il faut donc être prudent dans l'examen de ces résultats. Nous avons indiqué sur les figures une limite supérieure des erreurs. Il est fort possible que quelques bandes observées, ayant une intensité inférieure ou égale à la limite des erreurs et dont on ne peut donc certifier l'existence, existent cependant. Il faudra attendre une amélioration de la technique expérimentale pour pouvoir en juger.

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous examinerons successivement le cas de l'étude d'échantillons solides, liquides ou gazeux.

ETUDE DE SOLIDES

L'étude de monocristaux est subordonnée à l'obtention d'échantillons d'assez grandes dimensions. D'autre part, l'absorption est, en général, très importante et il faudra utiliser des épaisseurs très faibles de l'ordre de quelques dizaines de microns. Ces deux contingences sont la source de nombreuses difficultés techniques. Il y a donc avantage avant d'opérer à l'examen d'échantillons monocristallins à entreprendre une étude sous forme polycristalline qui permette de déterminer approximativement l'épaisseur convenant le mieux, l'enregistrement correct d'un spectre ; ceci permettra d'autre part, de limiter la fabrication de monocristaux à un certain nombre de corps dont l'intérêt aura été reconnu. L'étude sous forme polycristalline est aussi parfois la seule utilisable lorsqu'il n'est pas possible d'obtenir des monocristaux.

L'examen d'échantillons polycristallins peut se faire de multiples façons : ailes de papillons, poudre, corps fondu qu'on laisse refroidir, solution dont on laisse évaporer le solvant, etc... Diverses méthodes utilisées dans l'infra-rouge proche ont été adaptées à l'infra-rouge lointain.

C'est ainsi que l'étude de poudres finement broyées pour diminuer au maximum la diffusion peut être menée à bien en

mélangeant en proportions variables poudre et nujol (très transparent dans l'infra-rouge lointain) et en étalant le composé obtenu sur un support lui aussi transparent (fine lamelle de quartz, polythène, etc...) Il est aussi possible d'utiliser la méthode dite des pastilles de KBr en remplaçant l'halogénure alcalin par de la poudre de téflon. Il est même possible de fabriquer des pastilles de produits purs avec certaines précautions.

Deux autres méthodes ont été mises au point, leur intérêt est variable suivant les corps que l'on désire étudier.

Nous mélangeons intimement dans un bécher la poudre échantillon à une paraffine fondue et laissons décanter quelques instants. En projetant très rapidement la suspension de très fines particules obtenue sur une plaque de verre légèrement humide, on obtient, avec un peu de pratique, des lamelles très fines (30 à 50 μ) présentant généralement une bonne homogénéité et s'étendant sur plusieurs centimètres carrés. L'absorption du support de paraffine est très faible au-delà de 80 microns. Malheureusement, il n'est pas toujours possible d'obtenir une suspension homogène.

Le second procédé consiste à fondre très lentement et avec les précautions d'usage le composé que l'on désire étudier. D'un geste vif, on projette ce corps fondu sur une plaque de clinquant très légèrement chauffée au préalable. On obtient ainsi, après refroidissement, des échantillons cristallisés d'épaisseur variable (30 à 200 μ). Cette méthode permet, elle aussi, d'obtenir des échantillons de plusieurs centimètres carrés. Ce procédé, lorsqu'on peut l'employer, permet généralement l'enregistrement de spectres de bonnes qualités. Il est malheureusement limité aux corps organiques (point de fusion bas), ne se décomposant pas à la fusion. On peut ainsi imaginer de nombreux procédés d'échantillonnage.

Remarquons que, lorsque cela est possible, il y a avantage à utiliser successivement plusieurs de ces méthodes pour un même corps étudié, afin d'éliminer les altérations que peut avoir subi celui-ci au cours de la préparation de l'échantillon (pression, fusion...).

ETUDE DE LIQUIDES

L'étude de liquides nécessite l'emploi d'une cuve à faces parallèles dont on puisse faire éventuellement varier l'écartement. Les fenêtres doivent être aussi inaltérables aux corps étudiés. Le

quartz est le seul composé permettant la fabrication de telles cuves. Il présente malheureusement l'inconvénient de faire perdre une partie de l'énergie incidente par réflexion sur ses faces. Nous savons, d'autre part, qu'il absorbe assez fortement certaines zones de longueurs d'onde. Des essais avec des fenêtres en matières plastiques n'ont pas permis d'obtenir une épaisseur constante [17].

ETUDE DE GAZ

L'étude de l'absorption de certain gaz nécessite parfois de très grands trajets optiques à l'intérieur d'une cuve. De multiples procédés ont été proposés. Nous nous sommes contentés d'une solution simple utilisable pour les gaz non corrosifs. Nous envoyons le gaz à étudier dans le capot recouvrant le monochromateur. Cette méthode joint, à l'utilisation d'un grand trajet optique, le mérite de ne pas nécessiter de fenêtres supplémentaires dont l'absorption est toujours gênante.

Nous avons aussi employé une cuve en verre de quelques centimètres pour les gaz très absorbants. Placés devant la fente d'entrée du spectromètre, donc sur un faisceau divergent, sa section est forcément assez importante. Il est donc difficile, du moins coûteux, d'utiliser des fenêtres en quartz. Nous nous sommes contentés de feuilles matières plastiques (mylar, rilsan). Le polyéthylène est à déconseiller, présentant un phénomène d'osmose, la cuve se vide rapidement.

Rappelons la technique proposée en deuxième partie de ce travail : le remplissage d'un détecteur pneumatique, les quantités de gaz utilisées sont alors très faibles.

CHAPITRE II

VIBRATIONS EXTERNES DANS LES CRISTAUX AROMATIQUES

Définitions

Dans les cristaux aromatiques, les molécules ont une individualité marquée et les forces intermoléculaires sont nettement plus faibles que les forces qui s'exercent à l'intérieur même de la molécule. On distingue généralement dans le dénombrement des oscillations d'un tel cristal les vibrations « internes » et « externes ». Les fréquences internes correspondent aux mouvements des atomes à l'intérieur de la molécule, elles sont généralement élevées et se situent en absorption dans l'infra-rouge proche et moyen. Les fréquences externes, par contre, s'expliquent par des mouvements d'ensemble des molécules qui se déplacent en bloc les unes par rapport aux autres. Cette manière de voir explique les spectres de RAMAN. En effet, les fréquences internes sont approximativement égales quel que soit l'état physique du corps : solide, liquide (fondu ou dissous), vapeur. Les raies externes, de fréquence généralement basse, n'apparaissent qu'à l'état cristallin. Remarquons d'ailleurs que les groupes de symétrie de la molécule elle-même et de la maille cristalline sont le plus souvent différents.

Si la maille élémentaire contient Z molécules ayant chacune n atomes, il existe $3(Zn - 1)$ fréquences principales optiques, soit $(3n - 6)Z$ vibrations internes et $6Z - 3$ oscillations externes. Celles-ci se décomposent en $3Z$ oscillations de rotation autour des centres de gravité de chaque molécule supposé fixe et en $3Z - 3$ vibrations

de translation au cours desquelles les molécules se déplacent les unes par rapport aux autres, seul le centre de gravité de la maille restant fixe.

La connaissance de l'état cristallographique du corps étudié et l'application de la théorie des groupes [62] peuvent permettre de classer ces vibrations. De nombreuses raies externes ont été observées par effet RAMAN et attribuées généralement à des pivotements de molécules [80]. Nous avons mis en évidence pour la première fois, semble-t-il, par spectrométrie infra-rouge des vibrations externes dans divers cristaux aromatiques [38 - 17]. Ces fréquences ont été attribuées soit à des translations, soit à des librations. Par contre, les translations sont généralement considérées comme inactives en diffusion [23]. Si on considère les Z molécules d'une maille, les translations seront symétriques ou antisymétriques par rapport aux éléments de symétrie principaux du groupe fini de cette maille. S'il s'agit de plans rectangulaires, ces déplacements leur seront perpendiculaires et s'effectueront suivant les axes de la maille, le centre de gravité de celle-ci restant immobile. Chaque fois que la maille possèdera un centre de symétrie coïncidant avec le centre de gravité d'une des molécules, les oscillations seront du type *u*, elles seront donc inactives dans l'effet RAMAN ; l'ellipsoïde des réfractivités restant constant. Ces translations seront d'ailleurs, à priori, également inactives en infra-rouge dans le cas où il n'y a pas de moment électrique permanent [23]. *La méthode infra-rouge permet d'obtenir cependant des renseignements inaccessibles par effet RAMAN.*

Pour la nomenclature des différents types de mouvements, nous emploierons les symboles préconisés par PLACZEK [71]. Nous les rappelons ici. Les lettres A, B, E, F correspondent respectivement à des mouvements symétriques, antisymétriques, doublement et triplement dégénérés par rapport à un axe de symétrie, les indices *u* et *g* à des mouvements symétriques ou antisymétriques par rapport à un centre de symétrie. On notera, par exemple, un mouvement sous la forme A_{1u} , B_{2g} , les indices numériques donnant l'axe par rapport auquel le mouvement est symétrique ou antisymétrique. En absorption infra-rouge, les mouvements du type *g* (grade) sont inactifs, ainsi que les antisymétriques par rapport à un axe d'ordre supérieur à 2 et dégénérés du type D (molécules d'axe de symétrie supérieur à 4).

Nous avons étudié quelques composés aromatiques et notamment le naphthalène et la benzophénone.

LE NAPHTALENE HYPOTHESE DES FORCES DE LONDON

Le naphthalène cristallise dans le système monoclinique et son réseau appartient au groupe de symétrie C_{2h}^5 dans la notation de SCHOENFLIESS avec deux molécules par maille. Rappelons brièvement ses principales caractéristiques. Les dimensions de la maille sont : $a = 8,29 \text{ \AA}$ - $b = 5,97 \text{ \AA}$ - $c = 9,60 \text{ \AA}$, les axes a et c font un angle $\beta = 112^\circ 7'$. Si l'on appelle L , M , N les directions parallèles à la longueur, la largeur et à la normale à la molécule et c' l'axe perpendiculaire au plan $0, 0, 1$, l'orientation de cette molécule est définie par :

	a	b	c'
L	115,3	102,6	28,7
M	71,3	28,8	69,1

Les axes optiques définissent un plan de symétrie $b(0, 1, 0)$ et le cristal se clive perpendiculairement à l'axe c' [69].

La figure 34 donne une représentation de cette maille, les molécules étant supposées ponctuelles [5]. En fait, les dimensions de la molécule sont importantes par rapport à celles de la maille [76].

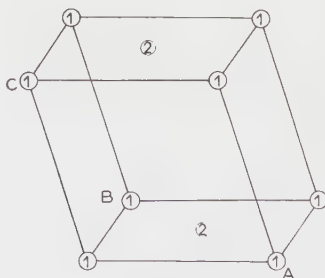


FIG. 34

On déduit la seconde molécule de la première par l'intermédiaire de l'axe hélicoïdal binaire de translation $1/2$, un plan de symétrie perpendiculaire à b et de glissement $a/2$, et avec un centre de symétrie à l'origine. Les deux molécules se trouvent aux points $(0, 0, 0)$ $(1/2, 1/2, 0)$. On admet la forme hexagonale

des molécules de naphthalène, la distance entre chaque carbone étant voisine de 1,4 Å.

Nous avons enregistré le spectre de lamelles polycristallines de naphthalène entre 80 et 300 microns (fig. 35). Des précautions expérimentales doivent être observées, ce composé se sublimant très rapidement. Deux bandes assez faibles ont été mises en évidence à 100 cm^{-1} et à 69 cm^{-1} . Ces maxima d'absorption

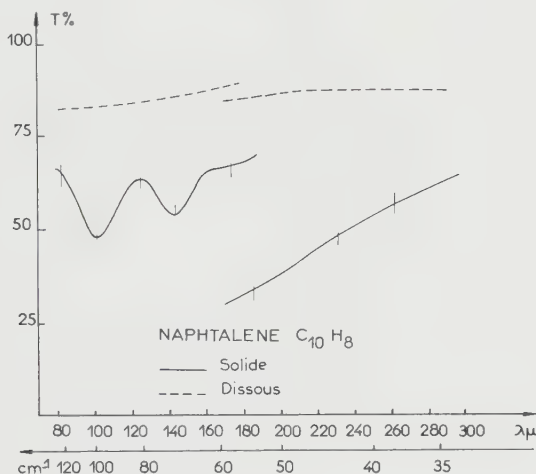


FIG. 35

disparaissent totalement lorsqu'on dissout le composé aromatique dans un solvant transparent, la quantité de produit étant équivalente. Toutes les oscillations du type translation sont inactives en RAMAN, en effet, le dénombrement des vibrations fondamentales externes conduit aux prévisions suivantes pour les types de symétrie.

Type	Ag	Au	Bu	Bg	Total
Nombre de vibrations	3	2	1	3	9
Activité	R	IR	IR	R	

L'effet RAMAN a effectivement permis d'observer trois couples de bandes 46 - 54, 74 - 76, 108 - 127 cm^{-1} provenant de pivotements de la molécule autour de chacun de ses axes de symétrie. Ces raies ont été confirmées par d'autres auteurs. KORSH et MOS trouvent cependant trois autres fréquences à 11, 19 et 29 cm^{-1} non encore interprétées. En infra-rouge, nous avons trouvé deux raies,

on en attendait trois. Il faudrait vérifier que la raie à $50\ \mu$, trouvée par PIMENTEL, ne disparaît pas en solution et ne constitue pas la troisième vibration externe [70].

Mais pour qu'une vibration fondamentale soit active en absorption, il faut qu'il y ait variation du moment électrique. La molécule de naphthalène, parfaitement symétrique, n'est pas polaire et la maille ne possède pas de moment permanent.

Librations.

Les librations mises en évidences par KASTLER et ROUSSET à l'aide des spectres RAMAN ont été interprétées comme des pivotements de la molécule autour de ses axes de symétrie. Ces auteurs considèrent la polarisation d'une molécule sous l'action des champs créés par les doublets résiduels de LONDON environnants [58]. Celui-ci suppose que, dans une molécule non polaire, les centres des charges positives et négatives ne coïncident qu'en moyenne. La molécule possède donc à chaque instant un certain moment électrique oscillatoire qui peut provoquer, dans les molécules les plus voisines du cristal, des doublets de même période, oscillant en phase avec les premiers. Mais dans un cristal, les forces provenant de ces dipôles changent à chaque instant, aucune des molécules n'étant immobile. De plus, ces doublets sont supposés agir sur la molécule soumise dans son ensemble au même champ que son centre de gravité. En fait, les atomes d'hydrogènes de deux molécules d'orientation différentes sont proches les uns des autres, les dimensions de la maille n'étant que légèrement supérieures à celles des molécules et donc l'action des doublets résiduels sera différente en chaque point de celles-ci.

Le déplacement d'une molécule se répercute sur celui de toutes les autres et c'est un système d'onde élastique qui permet d'avoir une idée de ces mouvements. Si, en première approximation, on se place dans le cas simple d'un doublet confondu avec le centre de gravité de la molécule, ROUSSET a montré que, dans le cas des librations, le mouvement observé est le même que si la molécule était placée dans un champ invariable. Cette hypothèse rend compte assez correctement des résultats expérimentaux.

Translations.

Mais dans le cas des mouvements des centres de gravité, c'est-à-dire des translations, le problème est différent. La maille

monoclinique du naphthalène se réduit si on ne considère que les centres de gravité des molécules à un réseau simple de maille élémentaire parallélépipédique à base rhombe [80]. Considérons une file XY de molécules identiques, dont les centres de gravité sont régulièrement espacés. Si ces molécules ont alternativement deux orientations différentes A et B , on prévoit au minimum une fréquence optique dans le mouvement des centres de gravité. Mais dans le cas du naphthalène, les molécules ont un centre de symétrie et toutes ont la même masse. Les forces, qui s'exercent sur chacune des molécules, peuvent se projeter sur l'axe XY , mais comme on passe d'une molécule A à une molécule B par une rotation de 180° autour de XY , ces composantes sont identiques. Les différentes molécules de la file sont donc placées dans le même champ de force et elles ne constituent qu'une seule sorte de points identiques dans la file. Le réseau des points, formé par les centres de gravité, ne transportera donc que des fréquences acoustiques. Mais la démonstration précédente ne s'applique qu'à un modèle simplifié de la molécule et suppose le doublet résiduel confondu avec le centre de la molécule. L'expérience cependant nous a permis de mesurer deux fréquences dans l'infra-rouge lointain. Nous mettons donc en évidence un effet secondaire pour lequel la simplification précédente, suffisante pour expliquer une partie des spectres de RAMAN, ne convient plus. Le champ créé par chacun des doublets environnants dans une molécule varie en chaque point de celle-ci. Des fréquences optiques peuvent apparaître.

LA BENZOPHENONE

La benzophénone est la cétone aromatique symétrique la plus simple. Elle cristallise dans le système orthorhombique et son réseau appartient au groupe de symétrie D_2^4 ($P\ 2_1, 2_1, 2_1$). La maille élémentaire contient quatre molécules. Ses dimensions sont :

$$a = 10,3 \text{ \AA} \quad , \quad b = 12,11 \text{ \AA} \quad , \quad c = 8,04 \text{ \AA}$$

La maille étant orthorhombique, les axes 1, 2, 3 des indices principaux sont confondus avec les axes cristallographiques. On passe de la molécule 1 aux homologues 2, 3, 4 par les opérations du groupe de symétrie infini D_2^4 , dont les éléments sont les trois axes binaires C_2^x , C_2^y et C_2^z hélicoïdaux.

On attend donc 21 vibrations externes, dont 12 de libration et 9 de translation.

Nous avons envisagé tous les mouvements possibles par rapport aux éléments de symétrie de la maille. On peut supposer que les translations (fig. 36) vont s'effectuer suivant les axes de la maille. Pour simplifier le dessin, la maille a été supposée cubique et seuls les centres de gravité des molécules ont été indiqués. Les termes S et A traduisent les symétries et antisymétries par rapport aux éléments de symétrie. On voit que seules 6 translations peuvent

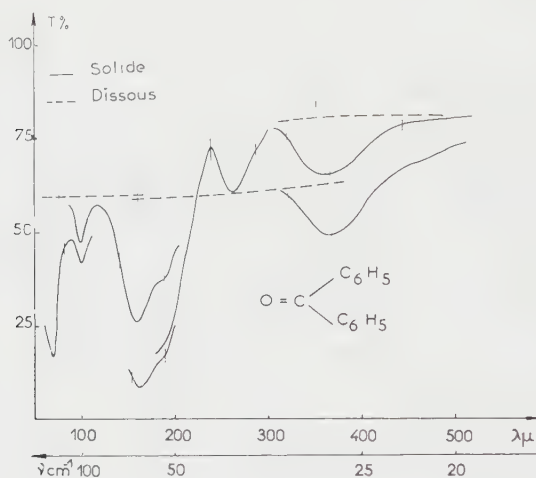


FIG. 36

être actives en infra-rouge. Nous avons opéré de même pour les mouvements de rotation, là aussi, les vibrations totalement symétriques sont inactives. Le tableau résume ces attributions.

	A_1	B_1	B_2	B_3	Total
Translations	3	2	2	2	9
Rotations	3	3	3	* 3	12
Activité infra-rouge ..	I	A	A	A	9
Activité RAMAN	A	A	A	A	21

Toutes les vibrations actives en RAMAN ne le sont pas en infra-rouge, mais, au contraire, toutes celles visibles en absorption le seront en diffusion. Nous pointons des bandes à 28, 38, 54, 61, 100 et 143 cm^{-1} (fig. 37). Elles disparaissent en phase dissoute.

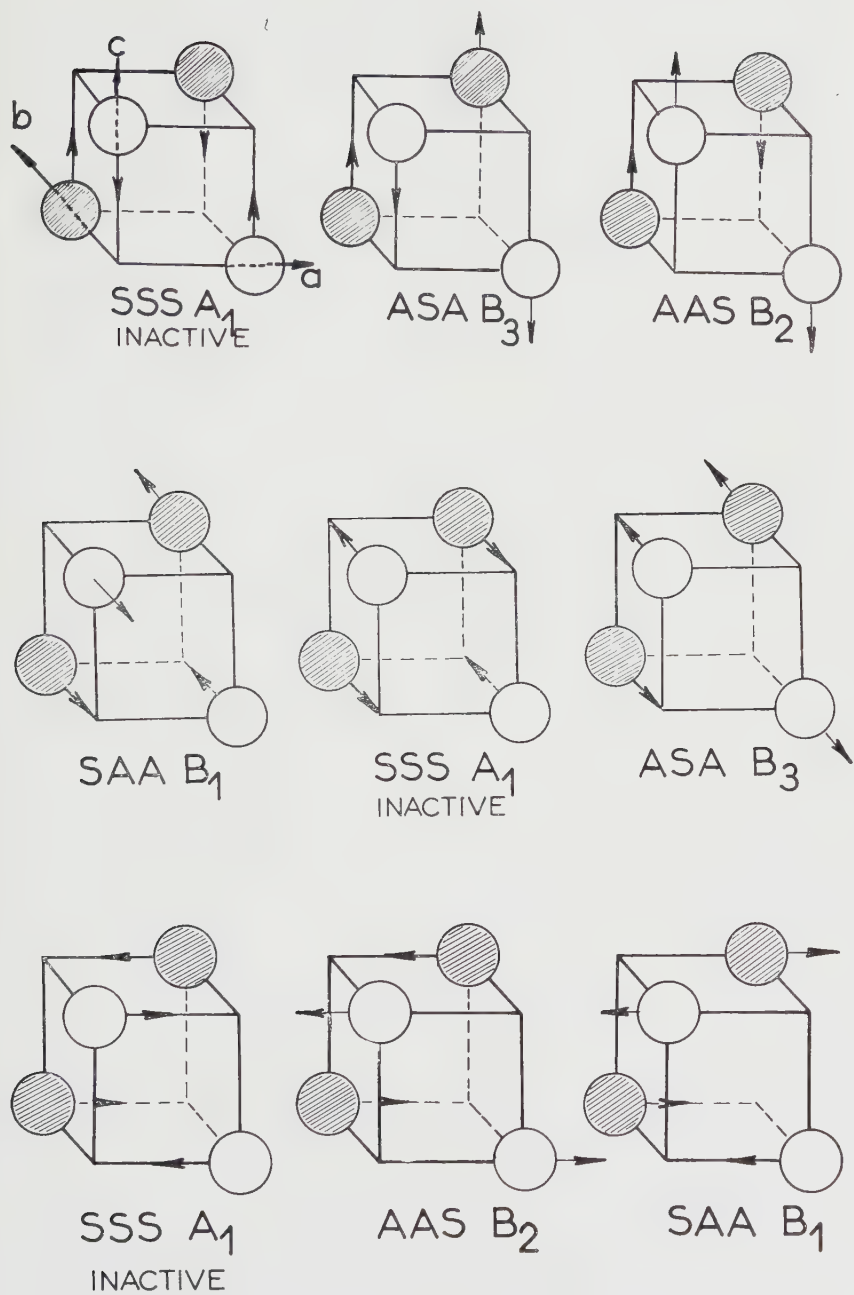


FIG. 37

Certaines de ces vibrations ont été mises en évidence par effet RAMAN, notamment celles à 28, 61 et 100 cm^{-1} [81]. Ces trois vibrations peuvent donc être attribuées au type B. Par contre, les raies situées à 42 et 124 cm^{-1} obtenues par diffusion et non visibles ici doivent normalement appartenir au type A_1 . D'autre part, nous mettons en évidence trois vibrations de fréquence 38, 54 et 143 cm^{-1} qui n'ont pu être mesurées en diffusion, cette absence du spectre RAMAN peut en fait être interprété comme correspondant à une trop faible variation de la polarisabilité lors de la vibration. Nous ne trouvons d'ailleurs que six vibrations sur les quinze théoriquement actives ; cela peut provenir soit d'une trop faible résolution de notre appareil ou de la faible intensité de ces bandes.

Ce composé a également été étudié au laboratoire dans la région de 100 microns à la température de l'hélium liquide, la petite bande observée à 100 cm^{-1} se déplace et se dédouble assez nettement. Ce résultat était attendu ; en effet, deux phénomènes se produisent simultanément. Le refroidissement entraîne une contraction de la maille cristalline et, théoriquement, la fréquence doit augmenter, car l'énergie d'interaction qui caractérise le champ de force intermoléculaire est de la forme $\frac{a}{r^n}$. De plus, l'oscillateur n'est pas harmonique, à priori, et les niveaux de vibrations ne sont donc pas équidistants ; on sait que ces différences sont en partie responsables de la largeur des raies. Lorsque la température diminue, les niveaux supérieurs se dépeuplent au profit des inférieurs. Des raies fines peuvent donc apparaître, les distances entre niveaux n'étant plus les mêmes.

DERIVES NAPHTALENIQUES

Les figures 38 et 39 donnent les spectres de divers composés naphthaléniques à l'état cristallin et dissous.

α et β Naphtylamine.

Il semble, à priori, que, lorsqu'on considère les vibrations des centres de gravité de ces deux isomères, donc de même masse, les fréquences d'oscillation et leurs activités puissent être assez semblables.

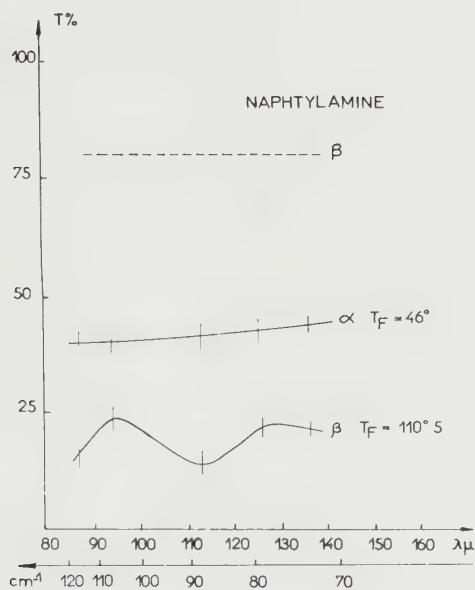


FIG. 38

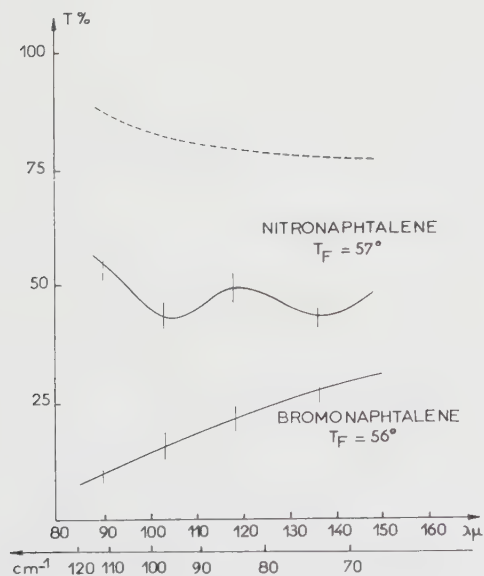


FIG. 39

En fait, il n'en est rien. En effet, ces deux amines cristallisent dans deux types de symétrie différents : D_{2h}^{15} avec 24 molécules par maille pour la forme α et C_{2h}^5 pour l'isomère β (4 molécules par maille). La fréquence de vibration observée dans le spectre de cette dernière à 87 cm^{-1} ne peut être due qu'à une vibration de translation, seule active en infra-rouge. Cette bande disparaît du spectre à l'état dissous, notons que celui-ci n'a été fait qu'avec une concentration correspondant à une quantité de substance inférieure à celle utilisée pour l'enregistrement du spectre du solide.

La forme α , qui appartient au type D_{2h}^{15} , doit normalement présenter des vibrations actives en infra-rouge, leur fréquence étant certainement extérieure à l'intervalle d'étude, soit de 125 à 60 cm^{-1} .

α Nitronaphtalène et β Bromonaphtalène.

Les types de symétrie de ces composés n'ayant pas à notre connaissance été déterminée, il n'est pas possible de prévoir l'activité de leurs vibrations externes.

Nous avons donc mis expérimentalement en évidence des vibrations externes dans les cristaux aromatiques. Certaines des vibrations observées ont pu être attribuées à un type de mouvement (benzophénone). Dans le cas du naphthalène, nous ne pouvons être en présence que d'un phénomène secondaire.

CHAPITRE III

MOLECULES POLAIRES

Différentes molécules polaires organiques, étudiées sous forme de vapeur, ont présenté une absorption intense dans les très grandes longueurs d'onde. Nous avons été amenés à interpréter celle-ci en considérant le spectre de rotation pure de ces molécules.

Composés gazeux et vapeurs

L'ACETONITRILE

Ce premier composé de la série des nitriles $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$ appartient au groupe de symétrie C_{3v} . Un axe C_3 d'ordre 3 et 3 plans verticaux passant par cet axe forment les éléments de symétrie. Comme n est impair, il n'existe pas de plan σ_d et les opérations de symétrie sont donc :

$$\text{E} , \text{C}_3 , \text{C}_3^2 , \sigma_v , \sigma'_v , \sigma''_v$$

Cette molécule présente 4 vibrations totalement symétriques du groupe A et 4 vibrations totalement dégénérées (groupe E). Toutes ces vibrations sont à la fois actives en infra-rouge et en effet RAMAN. Les vibrations de type A_2 étant inactives dans les deux cas.

Ces fréquences se situent entre 2.954 cm^{-1} et 380 cm^{-1} , cette dernière n'ayant pas encore d'ailleurs été observée en infra-rouge [87].

Des mesures dans les ondes centimétriques ont permis de fixer les dimensions des différentes liaisons interatomiques [55].

$$\begin{aligned} r_1 &= C_1 - H = 1,092 \text{ \AA} ; & r_2 &= C_1 - C_2 = 1,460 \text{ \AA} \\ r_3 &= C_2 - N = 1,158 \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'angle entre deux hydrogènes est un carbone étant de $109^\circ 8$.

Le moment d'inertie I_B correspondant à une axe perpendiculaire à l'axe de symétrie de la molécule est égal à

$$91,20 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2. \text{ Si on pose } B = \frac{h}{8 \pi^2 c I_B}$$

on obtient une valeur de $B = 0,3068 \text{ cm}^{-1}$. A partir de ces valeurs, on peut calculer le moment d'inertie

$$I_A = 4 r^2 M_H \sin^2 1/2 \widehat{HCH} = 5,3 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$$

La valeur de A correspondante est de $5,28 \text{ cm}^{-1}$. La molécule d'acétonitrile doit donner normalement un spectre de rotation pure, la position des raies de ce spectre étant donnée en première approximation par $\nu = 2 B (J + 1)$, J étant le nombre quantique de rotation. Cette formule est identique à celle d'une molécule linéaire, elle représente une série de raies équidistantes, la séparation entre les différentes raies étant $2 B$.

Des mesures dans les ondes centimétriques ont donné la position de la raie $J_{1 \rightarrow 2}$ à 40.211 Mc/sec , soit $1,34 \text{ cm}^{-1}$. Cette mesure montre bien que la formule employée n'est pas très exacte, car normalement $2 B = 0,614$, ce qui entraîne $\nu = 1,23 \text{ cm}^{-1}$.

Nous conserverons cependant cette relation pour avoir une idée de la position des différentes raies.

Nous avons étudié la vapeur d'acétonitrile sur notre spectromètre dans la région de 200 à 750 microns, l'absorption est intense. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 40. Ils présentent un maximum d'absorption entre 400 et 500 microns, c'est-à-dire entre 20 et 25 cm^{-1} .

Si cette absorption correspond au spectre de rotation pure, la résolution de l'appareil n'est pas suffisante pour séparer $0,6 \text{ cm}^{-1}$; en effet, avec les fentes très larges, 10 mm, utilisées dans ce domaine (pour compenser les pertes de lumière absorbée par les fenêtres et le positionnement de la cuve à gaz), la résolution obtenue est de l'ordre de 1 cm^{-1} seulement. On peut donc imaginer qu'on

ne voit que l'enveloppe de ces bandes de rotation. Si cela était, pour $J = 15$, ν serait voisin de 15 cm^{-1} , pour $J = 40$ $\nu \approx 25 \text{ cm}^{-1}$ et pour $\nu \approx 50 \text{ cm}^{-1}$, $J = 80$.

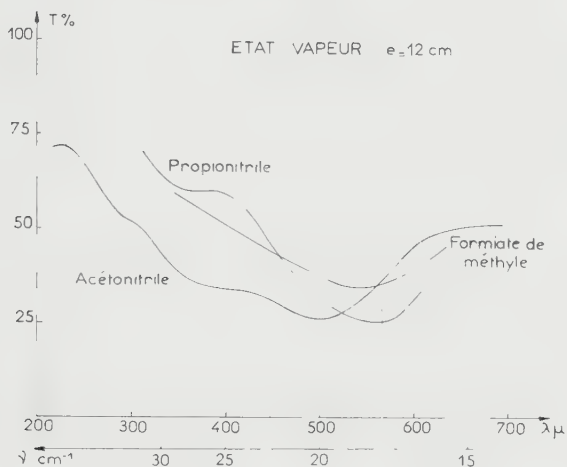


FIG. 40

Il nous faut donc avoir une idée de la distribution théorique d'intensité de ce spectre de rotation.

Chaque raie est formée de $J + 1$ composantes qui augmentent lorsque J augmente.

L'intensité des raies de rotation en absorption est donnée par [48] :

$$I(J, K) = C \nu \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} g_{JK} e^{-F(J, K) \frac{hc}{kT}}$$

Où g_{JK} est le poids statistique de l'état le plus bas. Le facteur C dépend du moment dipolaire permanent qui peut ainsi être déterminé si l'on connaît l'intensité absolue des bandes d'absorption. Ce n'est pas le cas ici.

La population des différents niveaux à l'équilibre thermique est donnée par :

$$N_{JK} = g_{JK} e^{-\frac{E(J, K)}{kT}}$$

$$E = \frac{J(J+1)h^2}{2I_B 4\pi^2} + \left[\frac{h^2}{2I_A 4\pi^2} - \frac{h^2}{2I_B 4\pi^2} \right] K^2$$

$$\text{soit } E = J(J+1)hcB + hc(A-B)K^2$$

$$\text{mais } F(J, K) = BJ(J+1) + (A-B)K^2$$

$$\text{ce qui entraîne } E(J, K) = F(J, K)hc$$

donc

$$I(J, K) = C \nu \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} g_{JK} e^{-\frac{E(J, K)}{kT}}$$

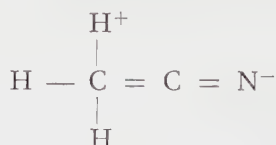
$$I(J, K) = \frac{C \nu (J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)} N_{JK}$$

ce qui nous intéresse, c'est l'allure de cette courbe, pour :
 $K = 0$

$$I(J) = C \nu \frac{J+1}{2J+1} g_{JK} e^{-BJ(J+1) \frac{hc}{kT}}$$

avec $h = 6,6 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$, $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg } (^{\circ}\text{K})^{-1}$
 et $T = 300^{\circ}\text{K}$

Le centre de l'absorption théorique se situe entre 450 et 750 microns, la concordance n'est donc pas parfaite avec l'expérience. Mais nous l'avons vu, la formule utilisée ne donne la position de la bande J qu'avec peu de précision. D'autre part, la méthode hertzienne a permis de mettre en évidence dans l'acétonitrile normal des structures hyperconjuguées du type :



Cette hyperconjugaison n'a guère d'effet sur les distances C-N et C-H.

SPECTRES D'AUTRES MOLECULES POLAIRES A L'ETAT DE VAPEUR

RANDALL a démontré qu'en première approximation toute molécule polaire, dont l'ellipsoïde d'inertie possède un axe de

révolution, présente un spectre de rotation pure dont le maximum d'intensité se situe sensiblement vers [74] :

$$\lambda = \frac{400 \mu}{\sqrt{\Delta\nu}} \quad \text{avec } \Delta\nu = 2B$$

Pour de nombreuses molécules HCl, NH₃, $\Delta\nu \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ et le maximum d'absorption se situe vers 90 microns où d'ailleurs les raies se résolvent aisément. Pour d'autres molécules plus importantes, $\Delta\nu$ est inférieur à 1 et le maximum se trouve largement déporté dans l'infra-rouge lointain. On peut ainsi s'attendre à observer de nombreux spectres semblables à celui de l'acétonitrile dans ce domaine.

— Le propionitrile de moment dipolaire élevé $\mu = 4,05$ debye et de tension de vapeur relativement forte à température ordinaire (40 mm de Hg) présente en fait une absorption, dont le maximum se situe au-delà de 600 microns (fig. 40). Par contre, pour le nitrobenzène ($\mu = 4,27$) et l'acétophénone ($\mu = 3,67$), la tension de vapeur est inférieure au millimètre et le trajet des rayons dans l'échantillon gazeux n'est pas suffisant pour permettre d'observer une absorption. La séparation des raies individuelles de ce spectre de rotation pure demanderait, nous l'avons vu, une limite de résolution inférieure à $0,6 \text{ cm}^{-1}$ pour l'acétonitrile. Nous espérons pouvoir atteindre cette résolution avec le récepteur pneumatique sélectif déjà décrit. En effet, ce spectre limité aux basses fréquences permettrait de diminuer considérablement les conditions de filtrage et de gagner de l'énergie, donc de la résolution.

— Le formiate de méthyle, de moment dipolaire plus faible ($\mu = 1,7$), donne également un spectre de rotation pure si la cuve est remplie avec de la vapeur saturante (500 mm de Hg).

L'ALCOOL METHYLIQUE

Le spectre de rotation du méthanol est un des plus complexes qui ait été étudié. La molécule (fig. 41) est asymétrique par son groupement hydroxyle. Elle possède un moment électrique permanent dont la composante sur un axe perpendiculaire à l'axe de symétrie du groupement méthyl est assez important ($\mu = 1,44 \text{ D}$), ce qui explique l'intensité de ce spectre. Depuis plusieurs années, une théorie a été développée par différents auteurs avec des

approximations de plus en plus rigoureuses [51 - 9]. Dernièrement, D. G. BURKLARD et D. M. DENNISON ont publié les valeurs théoriques des principales bandes de rotation, se proposant ainsi l'identification des vibrations observées et accessoirement d'établir les niveaux d'énergie de rotation de la molécule. Ils repèrent ces niveaux par les nombres quantiques n , τ , K , J ; n décrit en grossière approximation une vibration de torsion, τ désigne les trois types

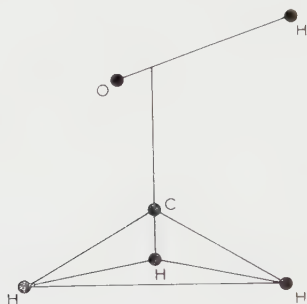


FIG. 41

de niveaux résultant du passage de l'hydrogène du groupe hydroxile d'un minimum à un autre et peut donc prendre des valeurs 1, 2, 3 ; J donne le moment cinétique total et K ses composantes le long de l'axe de symétrie.

Ce travail théorique a été comparé aux résultats expérimentaux entre 50 et 625 cm^{-1} [9]. Une légère différence entre les

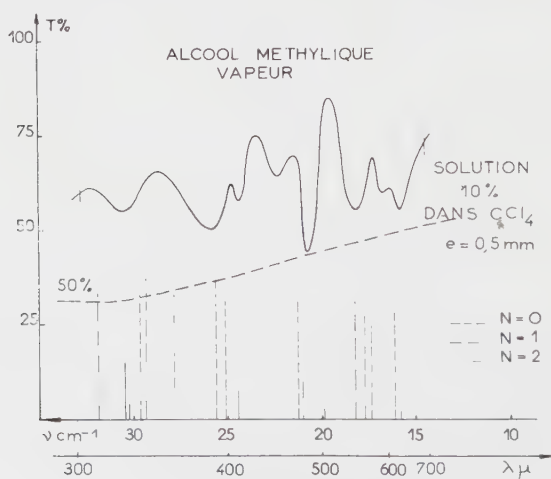


FIG. 42

valeurs calculées et mesurées semble provenir des effets de la force centrifuge. Le problème est du même ordre que pour le spectre de la vapeur d'eau, il apparaît une distorsion de la molécule.

Nous avons enregistré le spectre de ce composé entre 300 et 700 microns ; les vibrations observées sont nombreuses (fig. 42). Nous avons indiqué sur cette figure en traits respectivement pleins, hachurés et traits points les intensités et positions des raies théoriques pour les niveaux $n = 0, 1, 2$. Le tableau ci-dessous résume ces résultats.

Fréquence	Intensité	Fréquence cm^{-1}	
		théorique	observée
116 — 125	1,3	31,9	
213 — 234	0,5	30,4	
239 — 221	0,16	30,2	30,8
224 — 215	0,01	29,6	
132 — 123	1,7	29,3	
015 — 024	1,3	27,8	
023 — 032	1,5	25,6	25,8
035 — 014	1,3	25,1	
233 — 212	0,3	24,4	24,4
—	—	—	22,2
034 — 013	1,6	21,2	
117 — 126	0,5	21	20,5
229 — 238	0,1	19,9	
131 — 122	1,6	18,2	
033 — 012	1	17,7	18,1
014 — 023	1	17,4	16,8
022 — 031	1,5	16,1	
219 — 2310	0,04	15,8	16

Une étude de ce genre ne sera véritablement intéressante que lorsque la résolution atteinte sera suffisante pour permettre de séparer toutes les composantes prévues théoriquement. L'accord avec la théorie de DENNISON est cependant assez bon et nos enregistrements semblent confirmer celle-ci.

La figure 42 donne également l'enregistrement obtenu en dissolvant l'alcool méthylique à 10 % en volume dans le tétrachlorure de carbone, nous analyserons ce résultat au chapitre suivant.

Etude de solvants et de composés organiques liquides

ABSORPTION DIELECTRIQUE

Nous avons examiné de nombreux solvant dans un grand domaine de longueurs d'onde afin de déterminer les moins absorbants en vue d'une utilisation pratique [44]. Cette étude a été faite pour différentes épaisseurs. Les phénomènes observés peuvent être attribués à différents effets [18].

Principaux solvants organiques transparents.

Nous avons utilisé des produits commerciaux de haute pureté. La distillation de ceux-ci n'a apporté, en général, que très peu de différences dans les spectres obtenus.

Peu de composés sont utilisables dès que l'épaisseur de liquide traversée dépasse 2 mm. On peut cependant retenir, comme le montre la figure 43, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone comme transmettant plus de 80 % lorsque l'épaisseur

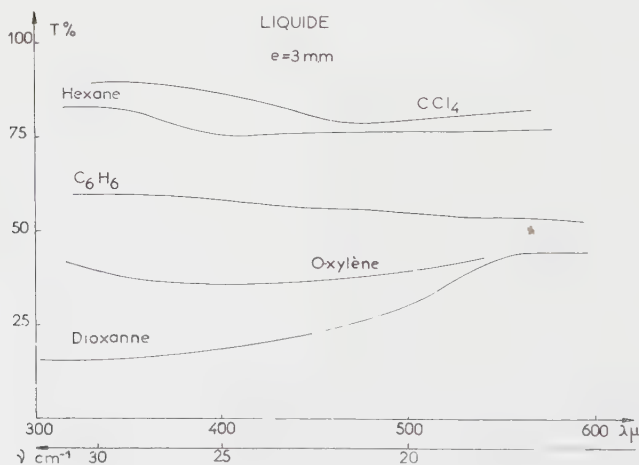


FIG. 43

est de 3 mm. Malheureusement, ces deux solvants ne dissolvent pas toutes les substances [1]. On devra alors employer des composés moins transparents, hexane (75 %), benzène (50 %), o-xylène (40 %) sous cette épaisseur. Par contre, lorsque les quantités de produit traversées sont faibles (5/10 mm), de nombreux composés deviennent très transparents. Citons, par exemple, le benzène (95 %), les trois xylènes, le dioxanne, la tétraline (70 %) (fig. 45).

Composés absorbants.

De nombreux composés organiques sont très absorbants quelle que soit la longueur d'onde. C'est ainsi que, pour une épaisseur de 1,8 mm, l'acétone, l'acétophénone, l'acétonitrile, l'acétate d'isoamyle, le dichloréthane, l'alcool méthylique, le chlorobenzène sont totalement absorbants.

De même, pour une épaisseur de 0,5 mm, le propionitrile, l'acétonitrile ne transmettent aucune énergie. D'autres composés, sans être complètement absorbants, ont une transmission très faible, dichloréthane (5 %), aldéhyde salicylique (12 %), acide propionique (30 %), formiate de méthyle (30 %).

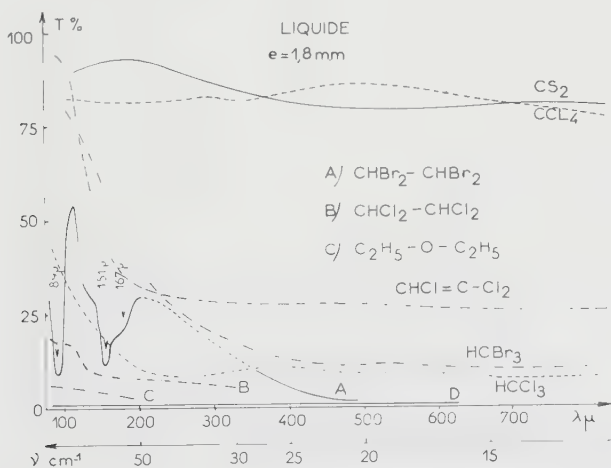


FIG. 44

Les figures 44 et 45 résument d'ailleurs avec beaucoup plus de précision les résultats obtenus. Tous ces composés ont généralement une absorption sensiblement continue dans un grand domaine

de longueur d'onde. Par contre, pour plusieurs des liquides étudiés, cette absorption varie fortement. C'est ainsi que, pour le trichloréthylène, le chloroforme, le bromoforme, le dibromoéthylène et le dichloroéthylène, la transmission diminue fortement au-delà de 100 microns. Par exemple, le trichloréthylène, qui transmet plus de 90 % à 100 microns ($e = 1,8$ mm), absorbe plus de 70 % de l'énergie dès que la longueur d'onde est voisine de 200 μ .

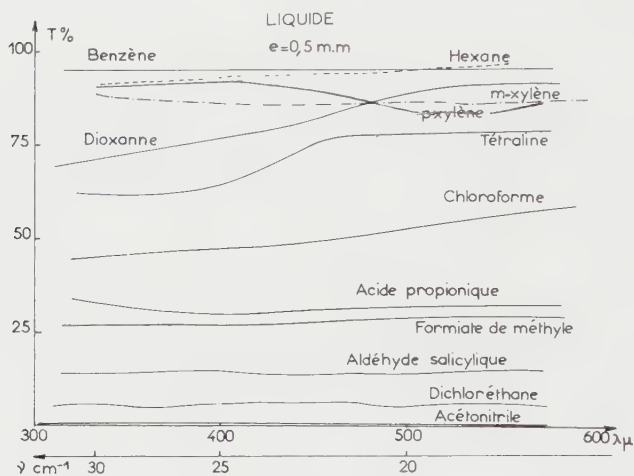


FIG. 45

Essai d'interprétation.

Nous avons essayé d'expliquer ces différents phénomènes en considérant le moment dipolaire de chacune de ces molécules. Les molécules non polaires CS_2 , CCl_4 , hexane, benzène, p-xylène, dioxane, tétraline, ou très faiblement polaires : o-xylène ($\mu = 0,62$ debye), m-xylène ($\mu = 0,34$) donnent des liquides dont la transmission devient notable dans l'infra-rouge lointain (fig. 43). Les molécules polaires conduisent à une absorption totale sous 1,8 mm, nitrobenzène ($\mu = 4,2$), acétophénone ($\mu = 3,67$), acétone ($\mu = 2,7$), acétate d'isoamyle ($\mu = 1,8$), alcool méthylique ($\mu = 1,2$). Les nitriles ont une absorption maximum. L'absorption est de 70 % pour l'acétonitrile en solution 2 ‰ dans le tétrachlorure de carbone sous 0,5 mm d'épaisseur. Les associations moléculaires étant peu probables dans ce cas, on a été conduit

à attribuer l'absorption observée aux phénomènes de relaxation dipolaire, bien que, jusqu'à présent, ils n'aient été décrits que dans le domaine des ondes décimétriques et centimétriques.

Le modèle utilisé par EINSTEIN pour expliquer le mouvement brownien de rotation a été repris par DEBYE pour prévoir l'absorption diélectrique. FROHLICH a notablement simplifié la question. L'on calcule la variation au cours du temps du moment électrique moyen de la substance [2], l'agitation thermique étant considérée comme provoquant une évolution moyenne qui tend à annuler le moment électrique dû à une distribution initiale non uniforme. On introduit ainsi, à priori, un temps de relaxation τ , tel que :

$$\frac{d\bar{\mu}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \bar{\mu}$$

En prenant le modèle le plus simple, ce temps de relaxation s'écrit $\tau \approx 4\pi\eta a^3/kT$, η représentant le coefficient de viscosité et a , le rayon de la molécule supposée sphérique.

La polarisabilité α_η causée par le moment dipolaires des molécules du liquide s'exprime en fonction de τ pour toute fréquence angulaire ω ,

$$\alpha_D = \frac{\alpha_0}{1 + j\omega\tau}$$

Les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique complexe $\epsilon = \epsilon_1 + j\epsilon_2$ s'écrivent donc :

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= 1 + \sum (N_e \alpha_{er} / \epsilon_0) + (A / 1 + \omega^2 \tau^2) \\ \epsilon_2 &= - \sum (N_e \alpha_{ei} / \epsilon_0) + (A \omega \tau / 1 + \omega^2 \tau^2)\end{aligned}$$

α_{er} et α_{ei} représentant les parties réelles et imaginaires de la polarisabilité électronique et $A = N_d \alpha_0$.

Le coefficient d'extinction k s'en déduit si l'on néglige la contribution électronique à ϵ_R . Rappelons que :

$$\begin{aligned}n^2 - k^2 &= \epsilon_1 \\ 2nk &= \epsilon_2\end{aligned}$$

ce qui entraîne :

$$2k^2 = \sqrt{\left(1 + \frac{A}{1+x^2}\right)^2 + \frac{A^2 x^2}{(1+x^2)^2}} - \left(1 + \frac{A}{1+x^2}\right)$$

avec $x = \omega \tau$; dans le cas où $A \ll 1$

$$k \approx \frac{A}{2} \frac{x}{1 + x^2}$$

On voit que l'absorption est maximum pour $\omega = 1/2$, mais qu'elle diminue lentement lorsque ω augmente (fig. 46). On montre [49] que si on remplace la molécule sphérique par un ellipsoïde à trois moments principaux d'inertie, il apparaît six fréquences de relaxation et le spectre d'absorption est encore plus étalé. Pour un certain nombre de liquides étudiés sous 1,8 mm, on voit le début de la bande d'absorption.

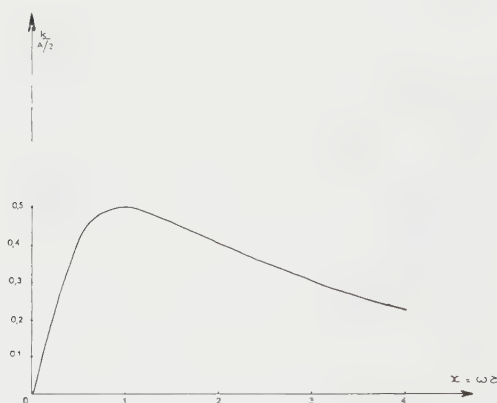


FIG. 46

Le maximum semble déplacé vers les plus courtes longueurs d'onde lorsqu'on passe de CH Br_3 à CH Cl_3 dont les dimensions et les moments dipolaires (0,99 et 1,02) sont voisins, mais dont les coefficients de viscosité diffèrent (1,89 et 0,58 cp.).

Il en est de même lorsqu'on passe au trichloréthylène ($\mu = 0,94$, $\eta = 2$), au tétrabromoéthane ($\mu = 1,31$), au tétrachloroéthane ($\mu = 1,36$, $\eta = 1,64$) et à l'éther diéthylique ($\mu = 1,15$, $\eta = 0,44$), l'absorption est totale entre 100 et 600 microns.

La viscosité étant généralement une fonction décroissante de la température, le temps de relaxation par ailleurs inversement proportionnel à T doit diminuer assez rapidement. On doit normalement observer dans ce cas un déplacement de l'absorption observée vers les petites longueurs d'onde.

On voit sur la figure 45 que, lorsqu'on passe du chloroforme ($\mu = 10,2$), à l'acide propionique ($\mu = 1,7$), au formiate de méthyle ($\mu = 1,7$), à l'aldéhyde salicylique ($\mu = 2,9$), au dichloréthane ($\mu = 1,2$) et à l'acétonitrile ($\mu = 3,84$), l'absorption sous 0,5 mm croît et devient totale pour le nitrile.

Il serait également intéressant d'approfondir les résultats obtenus avec le chloroforme, la transmission semble, en effet, très légèrement augmenter au-delà de 300 microns. On peut, à priori, supposer que des rotations pures dans le chloroforme liquide ne soient pas impossibles.

Elles conduiraient à penser que la molécule en rotation occupe une cavité suffisamment étendue et dont la durée de vie dépasserait 10^{-12} seconde, valeur moyenne du temps de relaxation. Le même phénomène apparaît, nous l'avons vu, lorsque l'alcool méthylique est dissous dans le tétrachlorure de carbone.

ROTATIONS GENEES

Tétrabromo et Tétrachloroéthane.

L'étude du spectre du tétrabromoéthane à l'état liquide permet de mettre en évidence des rotations gênées dans cette molécule. Les spectres RAMAN et infra-rouge proche ont été étudiés par de nombreux auteurs [54], ceux-ci sont généralement d'accord pour reconnaître à l'état liquide la coexistence de deux formes isomériques. Certaines vibrations, notamment la bande située à 756 cm^{-1} , augmentent considérablement d'intensité lorsque ce composé est dilué dans un solvant non polaire et correspondent à la forme la moins polaire : c'est-à-dire à la forme *trans* qui possède un centre de symétrie et appartient au groupe C_{2h} . Par contre, lorsque l'absorption diminue lors de la dilution dans un même solvant, la fréquence observée provient de la forme la plus polaire, c'est-à-dire la forme *gauche* de symétrie C_2 . La forme *gauche* étant la plus stable à la température ordinaire [65]. Il est possible d'étudier ce composé par analogie avec les dihalogénoéthanes en remplaçant les deux hydrogènes de ceux-ci par deux atomes de brome.

La théorie des groupes permet de déterminer le nombre de vibrations possibles, ainsi que leur activité. Celle-ci laisse prévoir 18 vibrations pour chacune des deux formes. La forme *trans* possédant un centre de symétrie, toutes les vibrations actives en infra-

rouge n'apparaissent pas dans le spectre RAMAN et inversement. Par contre, pour l'autre forme, toutes les vibrations sont simultanément actives dans les deux spectres (fig. 47).

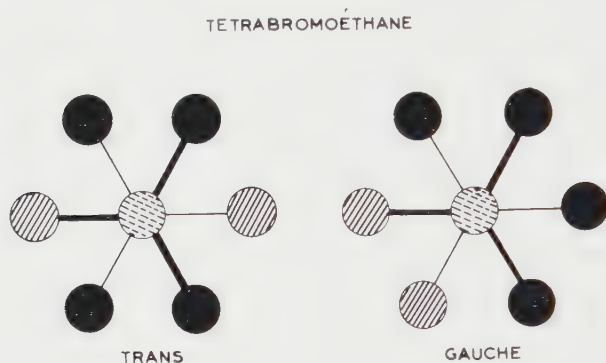


FIG. 47

Type de Vibrations

Forme <i>trans</i>				Forme <i>gauche</i>			
Type	Nombre de vibrations	Activités		Type	Nombre de vibrations	Activités	
		R	IR			R	IR
Ag	6	+	—	A	10	+	+
Au	4	—	+				
Bg	3	+	—	B	8	+	+
Bu	5	—	+				

Les spectres RAMAN ont été étudiés et toutes les vibrations ont été attribuées. Nous avons enregistré le spectre infra-rouge lointain au-delà de 80 microns (fig. 44). Nous mettons en évidence trois fréquences d'absorption à 112, 66 et 60 cm^{-1} .

La première et la troisième apparaissent en diffusion à 112 et 61,7 cm^{-1} . MIZUSHIMA les attribue à la forme *gauche* ; notre étude confirme cette attribution, puisque seul le groupe C_2 permet une activité simultanée en infra-rouge et en diffusion. Plus précisément, la fréquence $\nu_{10} = 60 \text{ cm}^{-1}$ semble devoir correspondre

à une oscillation de torsion autour de l'axe des deux carbones et la seconde $\nu'_5 = 112 \text{ cm}^{-1}$, à une vibration en bloc des deux atomes de brome autour de la bissectrice extérieure (wagging C - Br₂). Par contre, la raie intense $\nu_{10} = 66 \text{ cm}^{-1}$ n'existe pas en diffusion RAMAN et elle provient donc vraisemblablement de la forme *trans*, il s'agirait encore d'une libration interne analogue à la fréquence ν'_{10} .

Le tétrachloroéthane symétrique a également été étudié sous la même épaisseur ($e = 1,8 \text{ mm}$), l'absorption est beaucoup plus intense et il est difficile de déterminer les maxima d'absorption. Sous une épaisseur de $0,5 \text{ mm}$, le tétrachlorure d'acétylène est beaucoup moins absorbant, nous avons enregistré son spectre entre 75 et 135 microns. Une bande d'absorption nette correspondant à la fréquence ν_{10} , située à 89 cm^{-1} par l'effet RAMAN, apparaît à 87 cm^{-1} (115μ). Les calculs de MIZUSHIMA laissent théoriquement prévoir une absorption pour une fréquence voisine de 125 cm^{-1} (80μ) correspondant au twisting de C - Cl₂, ν_9 de la forme *trans*. On observe simplement une diminution de la transmission lorsque la longueur d'onde devient inférieure à 95 microns. Une étude entre 50 microns et 75 microns semble nécessaire pour permettre la détermination expérimentale des résultats théoriques. Nous avons donc apporté une preuve supplémentaire de la coexistence des deux formes isomères *trans* et *gauche* dans les tétrahalogénoéthanes et nous avons confirmé l'attribution première faite à partir des spectres RAMAN.

CHAPITRE IV

SPECTRES D'HALOGÉNURES ALCALINS, ANHYDRES ET HYDRATÉS

Nous avons examiné l'influence d'une hydratation légère des halogénures alcalins sur leur spectre infra-rouge lointain. Les échantillons ont été obtenus par compression de la poudre pure. Notre étude étant comparative, nous avons enregistré successivement les spectres de composés supposés anhydres et de ceux ayant subi une très petite hydratation directe par l'eau distillée suivie d'un temps d'évaporation à l'air libre et à l'étuve tiède. Les figures 48 et 49 donnent les enregistrements de spectres obtenus entre 100 et 200

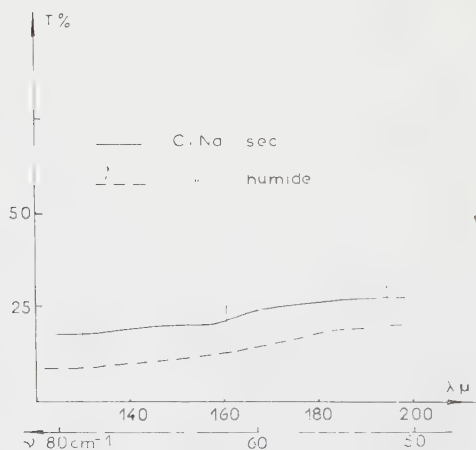


FIG. 48

microns et de 200 à 600 microns. Les spectres des composés non volontairement hydratés ont permis de retrouver une partie des résultats d'un travail récemment publié [53] dans la limite des erreurs inhérentes à chaque spectromètre.

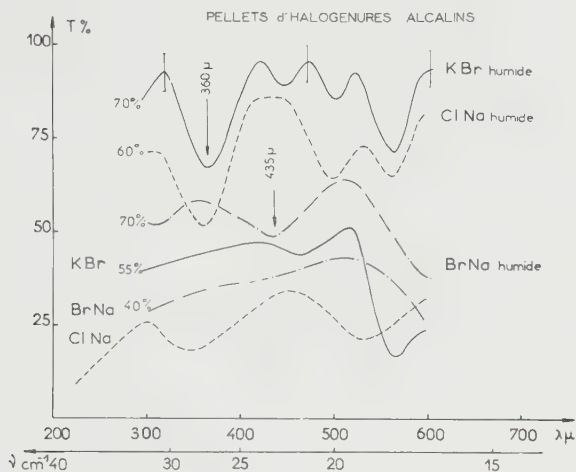


FIG. 49

Entre 100 et 200 microns, le chlorure de sodium présente une absorption importante diminuant légèrement lorsque la longueur d'onde augmente. On ne peut fermement conclure à l'absence de maxima d'absorptions secondaires qui peuvent être cachés par l'influence du voisinage de la fréquence fondamentale. L'hydratation n'apporte aucun changement dans l'aspect général du spectre. Dans la région comprise entre 200 et 600 microns, les composés « hydratés » donnent un spectre beaucoup plus important que les échantillons anhydres et les bandes observées sont généralement plus fortes.

Si on considère les modifications apportées au spectre de l'halogénure anhydre, dans le cas notamment du chlorure de sodium et du bromure de potassium, on peut être tenté de constater une similitude.

Le maximum d'absorption du chlorure de sodium vers 340 microns devient beaucoup plus intense et se déplace légèrement à 360 microns. Pour le bromure de potassium, la bande située à 340 microns et que nous n'avons pas observée, mais notée cepen-

dant dans le texte cité en référence, augmente considérablement d'intensité et son centre se situe encore à 360 microns comme pour le chlorure de sodium. De même, l'absorption aux environs de 525 microns de ce dernier est remplacée par un doublet, dont les centres sont approximativement à 500 et 565 microns. On retrouve exactement ces bandes dans le cas du bromure de potassium qui, lui, présente, à l'état non hydraté, un maximum d'absorption à 565 microns. Une autre fréquence de vibration de cet halogénure centrée à 465 microns se trouve légèrement déplacée à 445 microns. Remarquons que ces déplacements sont généralement inférieurs à 1 cm^{-1} . Certaines de ces bandes sont faibles et justes à la limite des erreurs expérimentales, par contre celles, situées à 360 et 565 microns, sont très nettes.

Des bandes d'absorption ayant été également obtenus avec des lames monocristallines [53], il semble difficile d'imaginer que les fréquences observées dans les poudres compressées « anhydres » puissent provenir d'une mauvaise déshydratation interne de la substance. Encore que l'hydratation d'un cristal de chlorure de sodium se fasse également en partie dans la masse et non simplement en surface. R. B. BARNES a, en effet, montré que l'opacité à 3 microns d'un monocristal de chlorure de sodium due à l'eau augmentait avec l'épaisseur. Il est d'ailleurs expérimentalement connu [56] que les propriétés physiques du chlorure de sodium varient énormément en présence d'eau. Par exemple, on peut enrouler autour du doigt une lame de sel gemme de 1 à 2 mm d'épaisseur si cette opération se fait dans une circulation d'eau. Un troisième composé a également été étudié : le bromure de sodium. Cet halogénure supposé anhydre donne un maximum de transmission vers 500 microns suivi d'une décroissance rapide vers 600 microns. Une fois hydraté, l'on observe une absorption plus intense pour 310, 440 microns et vers les basses fréquences. Dans le cas de ce corps, il est difficile d'admettre une similitude directe avec les spectres obtenus pour Cl Na et K Br , le déplacement étant très important. Une étude très complète avec de nombreux tests sur la qualité des échantillons est nécessaire pour pouvoir conclure. Seules quelques hypothèses seront avancées. Ce spectre, très peuplé et vraisemblablement dû à l'eau, du moins pour les échantillons hydratés, ressemble, par le nombre de fréquences observées, à un spectre de rotation. Généralement, dans un liquide, les molécules ne peuvent cependant plus tourner librement et il n'est pas possible d'observer un spectre de rotation pure.

La molécule d'eau est un rotateur asymétrique avec trois moments d'inertie principaux, le moment permanent étant dirigé suivant l'axe du moment d'inertie moyen. Il est possible d'imaginer que les molécules d'eau se fixent sur la surface de l'halogénure, l'atome d'oxygène étant seul en contact avec celle-ci, les deux atomes d'hydrogène étant tournés vers l'extérieur. Dans ces conditions, la molécule peut avoir une rotation gênée. Les dimensions des ions de l'halogénure peuvent entraîner des effets variables ; ce qui pourrait expliquer le déplacement de quelques cm^{-1} vers les basses fréquences des bandes observées lorsqu'on passe du chlorure de sodium et du bromure de potassium au bromure de sodium. Ce composé est, en effet, celui qui présente le plus grand déséquilibre entre le rayon de ses ions.

CONCLUSION

De nombreux composés minéraux ont été également étudiés, les résultats obtenus ont été publiés [38 - 40]. Nous nous contenterons de citer ici les principaux spectres enregistrés. Certains de ceux-ci ont depuis servi de base à des études plus poussées à l'intérieur du laboratoire, notamment le titanate de baryum [73], la calcite, la magnésite et le gypse [11 - 64]. Citons également le mica, le chlorure et le bromure de plomb, le sulfate de nickel, les nitrates de plomb et de baryum.

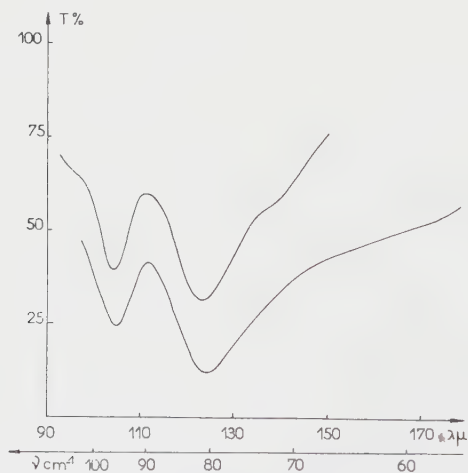


FIG. 50

Nous donnons le spectre du nitrate de baryum comme un exemple des enregistrements obtenus. Il présente deux bandes d'absorption très nettes pour des longueurs d'onde de 104 et 122 microns. COUTURE et MATHIEU ont étudié le spectre RAMAN de ce cristal [13] (fig. 50) qui appartient au groupe de symétrie T_H^6 .

Les vibrations actives en RAMAN de type A_g , E_g , F_g sont théoriquement inactives en absorption et les seules qui soient actives en infra-rouge (type F_u) sont inactives en diffusion.

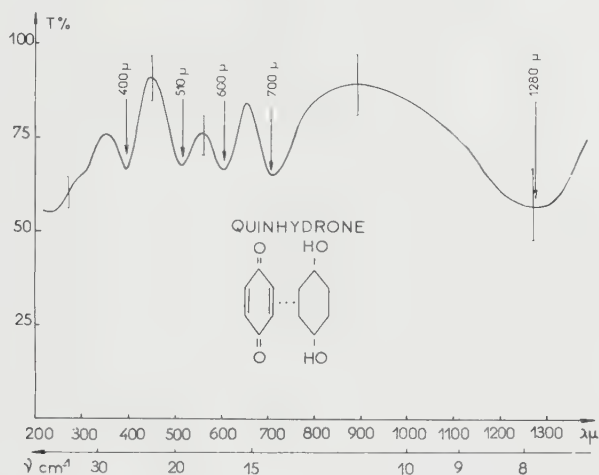


FIG. 51

Nous avons également étudié l'absorption dans les semi-conducteurs [16 - 45 - 47]. Certains composés, telle la quinhydrone, donnent un spectre dû, semble-t-il, à des liaisons intramoléculaires (fig. 51).

BIBLIOGRAPHIE

1. D. H. ANDERSON et D. W. STEWART. — *Org. Chem. Bull. Eastmann*, 1952, **4**, 24.
2. J. BARRIOL. — *Les moments dipolaires*, Gauthier-Villars, 1957.
3. G. BEKEFI et C. B. SANBORN. — *Amer. J. Phys.*, 1961, **29-7**, 404.
4. A. E. BELL. — *Phil. Mag.*, 1881, **2**, 510.
5. S. BHAGAVANTAM. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1946, **XIII-A**, 543
6. D. BLOOR, T. J. DEAN, G. O. JONES, D. H. MARTIN, P. A. MAIVER et C. H. PERRY. — *Proc. Roy. Soc.*, 1961, **A 260**, 510.
7. R. BOWLING, R. BARNES et M. CZERNY. — *Phys. Rev.*, 1931, **38-15**, 338.
8. J. BRICARD. — *Handbuch der Physik.*, **XLVIII**.
9. D. G. BURKLARD et D. M. DENNISON. — *J. Moléculaire Spectr.*, 1959, **3**, 299.
10. F. CABANNES, J. CHAPELLE, A. HADNI et G. ROLLET. — *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **255**, 274.
11. J. CLAUDEL, Ed. DECAMPS, A. HADNI, J. M. MUNIER et G. ROLLET. — *Publication GAMS*, 1962, 111.
12. IL. COTTREL. — *Trans. Farad. Soc.*, 1950, **46**, 1025.
13. L. COUTURE et J. P. MATHIEU. — *Ann. Physique*, 1948, **12-3**, 521.
14. E. DA-SILVA. — *Thèse Conservatoire des Arts et Métiers*, 1963.
15. J. P. DAVID. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 691.
16. Ed. DECAMPS et A. HADNI. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 1827.
17. Ed. DECAMPS, C. BOUSTER et A. HADNI. — *VI^e Congrès International de Spectroscopie*, Amsterdam, 1961.
18. Ed. DECAMPS, A. HADNI et J. M. MUNIER. — *Spectrochimica Acta*, sous-presse.
19. Ed. DECAMPS, X. GERBAUX, J. WENDLING et A. HADNI. — *Communication au VII^e Congrès International de Spectroscopie*, Budapest, 1963.
20. Ed. DECAMPS, A. HADNI et J. M. MUNIER. — *Rev. Opt.*, sous-presse.
21. P. DUMONTET et J. P. DAVID. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 518.
22. J. FAURE. — *Ann. Physique*, 1962, **7**, 13.
23. A. FRUHLING. — *Ann. Physique*, 1952, **12-6**, 401.
24. S. FUJITA, H. YOSHINAGA, S. MINAMI et Y. SUEMOTO. — *Proc. Intern. Symposium Mol. Struct. and Spect.*, Tokyo, **C-102**, 1.
25. H. A. GEBBIE. — *J. Physique*, 1958, **19**, 230.
26. L. GENZELL et W. ECKHARDT. — *Z. Physik.*, 1954, **139**, 578.
27. L. GENZELL. — *Z. Physik*, 1956, **144**, 311.

28. L. GENZELL, H. HAPP et R. WEBER. — *Z. Physik.*, 1959, **154**, 1.
29. L. GENZELL. — *Proc. Intern. Symposium Mol. Struct. and Spect.*, Tokio, 1962, **C-106-1**.
30. A. GIRARD. — *J. Physique*, 1963, **24**, 139.
31. M. GOLAY. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1949, **39**, 437 ; 1950, **40**, 257.
32. M. GOLAY. — *Rev. Sc. Inst.*, 1949, **20-11**, 816.
33. D. GRANDJEAN et A. HADNI. — *IX^e Colloquium Spectroscopicum Internationale* 1961. Publication GAMS, t. III, 44.
34. A. HADNI. — *Ann. Physique*, 1956, **13-1**, 234.
35. A. HADNI. — *Ann. Physique*, 1956, **13-1**, 765.
36. A. HADNI. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 317.
37. A. HADNI, Ed. DECAMPS et P. DELORME. — *J. Physique*, 1958, **19**, 793.
38. A. HADNI et Ed. DECAMPS. — *VII^e Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Liège, 1958. *Rev. Univ. Mines*, 1959, **15**, 423.
39. A. HADNI, Ch. JANOT et Ed. DECAMPS. — *J. Physique*, 1959, **20**, 705.
40. A. HADNI, Ch. JANOT et Ed. DECAMPS. — *Rev. Opt.*, 1959, **38**, 463.
41. A. HADNI, Ed. DECAMPS et Ch. JANOT. — *V^e Congrès International de Spectroscopie*, Bologne, 1959. *Adv. in Molecular Spectroscopy*, Pergamon. Press., 1962, 1300.
42. A. HADNI et Ed. DECAMPS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **249**, 2048.
43. A. HADNI, Ed. DECAMPS, D. GRANJEAN et Ch. JANOT. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 2007.
44. A. HADNI, C. BOUSTER, Ed. DECAMPS, J.M. MUNIER et P. POINSOT. — *IX^e Colloquium Spectroscopicum Internationale* 1961. Publication GAMS, t. III, 11.
45. A. HADNI, J. CLAUDEL, Ed. DECAMPS, X. GERBAUX et P. STRIMMER. — *C. R. Acad. Sci.*, 1962, **253**, 1595.
46. A. HADNI, B. WYNCKE, P. STRIMMER, Ed. DECAMPS, J. CLAUDEL et X. GERBAUX. — *Communication au III^e Congrès d'Electronique Quantique*, résumé p. 58, Paris, 1963.
47. A. HADNI. — *Spectrochimica Acta*, 1963, **19**, 793.
48. G. HERZBERG. — *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand, 1945.
49. A.R. Von HIPPEL. — *Dielectrics and Waves* John Wiley, 1959, 188.
50. K.I. ISHIGURO et T. TAKO. — *Opt. Acta*, 1961, **8**, 25.
51. E.V. IVASH, D.M. DENNISON. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21-10**, 1804.
52. Ch. JANOT et A. HADNI. — *J. Physique*, 1962, **23**, 152.
53. Ch. JANOT et A. HADNI. — *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 531.
54. R.E. KAGARISE. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **24-2**, 300.
55. M.K. KESSLER, H. RING, R. TRAMBARULO et W. GORDEY. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 1.
56. J. LECOMTE. — *Handbuch der Physik*, **XXVI**, 244.
57. J. LECOMTE, F. GANS et F. BOMBRÉ. — *VI^e Congrès International de Spectroscopie*, Amsterdam, 1961.
58. F. LONDON. — *J. Physique*, 1937, **8**, 397.
59. P. LOSTIS. — *Rev. Opt.*, 1959, **38-1**, 1.
60. I.K. MAC CUBBIN. — *Thèse*, 1961.

61. A. MARÉCHAL. — *Opt. Acta*, 1958, **5**, 70.
62. J. P. MATHIEU. — *Spectres de vibration et symétrie des molécules et de cristaux*, Hermann, 1945.
63. J. M. MUNIER, J. CLAUDEL, Ed. DECAMPS et A. HADNI. — *Rev. Opt.*, 1962, **5**, 245.
64. J. M. MUNIER et J. CLAUDEL. — *D. E. S. Nancy*.
65. K. NAITO, I. NAKGOWA, K. KURATANI, I. ICHISHIMA et SAN I. MIZUSHIMA. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**-**10**, 1907.
66. A. O'SALL. — *Optics and Spectr.*, 1959, **VI**-2, 139.
67. A. O'SALL. — *Optics and Spectr.*, 1959, **VII**-3, 278.
68. A. O'SALL. — *Optics and Spectr.*, 1959, **VI**-4, 355.
69. P. PESTEIL. — *Ann. Phys.*, 1955, **12**-**10**, 128.
70. G. C. PIMENTEL, A. L. Mc CLELLAN, W. B. PERSON et O. SCHEPP. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 234.
71. PLACZEK. — *Handbuch der Radiol.*, **6**.
72. E. K. PLYLER, D. J. C. YATES et H. A. GEBBIE. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1962, **52**-**8**, 859.
73. P. POINSOT, X. GERBAUX, P. STRIMMER et A. HADNI. — *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **253**, 2049.
74. RANDALL. — *Rev. Mod. Phys.*, 1938, **10**, 72.
75. S. G. RAUTIAN. — *Optics and Spectr.*, 1959, **7**, 347.
76. J. M. ROBERTSON. — *Proc. Roy. Soc., London*, 1929, **A** **125**, 542.
77. W. C. ROENTGEN. — *Wied. Ann.*, 1881, **12**, 155.
78. F. RÖSSLER. — *Z. Physik.*, 1954, **139**, 56.
79. M. P. ROUARD. — *J. Phys.*, 1959, **8**-**9**, 155.
80. A. ROUSSET. — *Ann. Physique*, 1949, **11**-**20**, 53.
81. P. V. SLOBODSKAIA et E. S. GASILEVICH. — *Optics and Spectr.*, 1959, **VII**-1, 58.
82. Z. I. SLAWSKY et D. M. DENNISON. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 509.
83. E. SPEYER et E. BRIGANIS. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1961, **51**, 12.
84. J. TYNDALL. — *Nature*, 1880, **23**, 374.
85. UNICAM. — *Notice détecteur*.
86. N. L. VEINGEROV. — *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* (en allemand), 1938, **19**, 687.
87. P. VENKATESWARLU. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 3.
88. VUKS. — *Acta Physicochim.*, U.R.S.S., 1940, **13**, 31.
89. W. WOLTERSdorFF. — *Z. Physik.*, 1934, **91**, 230.
90. N. G. YAROSLAVSKY et A. E. STANEVICH. — *Optics and Spectr.*, 1959, **VII**-5, 380 ; 1959, **6**, 521.
91. H. YOSHINAGA, S. FUJITA, S. MINAMI, A. MITSUISHI, R. A. CETJEN et Y. YAMADA. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1958, **48**, 315.
92. H. YOSHINAGA. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1962, **1**, 17.

Bibliographie complète sur les recherches actuelles dans l'infra-rouge lointain :
E. D. PALIK. *J. Opt. Soc. Amer.*, 1960, **50**, 1329.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	1
INTRODUCTION	3

PREMIERE PARTIE

Spectromètre de petite focale pour l'Infra-Rouge très lointain

CHAPITRE I. — <i>Le Spectromètre</i>	7
Détermination des éléments d'un spectromètre à réseau	7
Description de l'appareil	9
— Partie Optique	9
— Partie Mécanique	11
CHAPITRE II. — <i>Augmentation du facteur de transmission du Spectromètre</i>	13
Etude de la répartition de l'énergie dans l'ordre 1 ..	13
— Retournement du réseau disperseur	13
Amélioration du facteur de transmission des filtres ..	19
— Le problème de la pureté des spectres	19
— Etude générale des filtres	21
— Filtres par transmission	24
— Filtres par réflexion	28
Tableaux des caractéristiques des filtres	35
Association des différents filtres	36
CHAPITRE III. — <i>Performances de l'appareil</i>	37

Résolution et qualité des enregistrements	37
Critères de monochromatisme	43
Examen critique des différents spectromètres actuellement en service	45
Progrès possibles de l'expérimentation dans l'infrarouge lointain	47

DEUXIEME PARTIE

Nouvelle conception d'une source et d'un récepteur

CHAPITRE I. — <i>Les Sources</i>	51
Sources classiques	51
Nouvelle alimentation de l'arc à vapeur de mercure	53
Application pratique à la spectrométrie	63
CHAPITRE II. — <i>Amélioration du récepteur non sélectif pneumatique</i>	65
Membrane réceptrice	65
Membrane réfléchissante	69
Examen critique des courbes obtenues	70
CHAPITRE III. — <i>Détecteur pneumatique sélectif</i>	72
Etude théorique	72
Réalisation d'un récepteur	81
Principales applications du détecteur sélectif	87

TROISIEME PARTIE

Spectres d'absorption entre 60 microns et 1,5 millimètres de cristaux organiques, de molécules polaires et d'halogénures alcalins

CHAPITRE I. — <i>Préparation des échantillons</i>	95
CHAPITRE II. — <i>Vibrations externes dans les cristaux aromatiques</i> ..	98
Définitions	98
Le Naphtalène - Hypothèse des forces de London ..	100

La Benzophénone	103
Dérivés naphthaléniques	106
CHAPITRE III. — <i>Molécules polaires</i>	109
Composés gazeux et vapeurs	109
— Acétonitrile	109
— Autres molécules polaires	112
— Alcool méthylique	113
Solvants et composés organiques liquides	116
— Absorption diélectrique	116
— Rotations gênées	121
CHAPITRE IV. — <i>Spectres d'halogénures alcalins, anhydres et hydratés</i>	124
CONCLUSION	128
BIBLIOGRAPHIE	131

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ
METHODES DE CROISSANCE DE MONOCRISTAUX

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 26 septembre 1963

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,

L'Assesseur :

AUBRY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 30 septembre 1963.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

P. IMBS.

